

# **Der Prozess der plasmaunterstützten Aluminiumbedampfung und die Eigenschaften dadurch hergestellter Schichten**

Dissertation zur Erlangung des  
akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Maschinenbau  
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. (FH) Steffen Günther  
geb. am 18. März 1974 in Dresden

1. Gutachter: Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil Martin Hoffmann (TU Ilmenau)
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. Eberhard Schultheiß (TU Dresden)
3. Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. Günter Bräuer (TU Braunschweig)

eingereicht am: 20.02.2007  
verteidigt am: 30.07.2007

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2007000182



## **Bibliographische Beschreibung**

Günther, S.: *Der Prozess der plasmaunterstützten Aluminiumbedampfung und die Eigenschaften dadurch hergestellter Schichten*, Technische Universität Ilmenau, Dissertation, 2007

(150 Seiten, 64 Abbildungen, 15 Tabellen, 104 Literaturzitate)

## **Zusammenfassung**

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung eines Kombinationsprozesses, bestehend aus einer Aluminiumverdampfung und einer zusätzlichen Plasmaunterstützung zur Bandbeschichtung von Kunststoffolie. Als Plasmaquelle kommt dabei eine Hohlkathodenbogenentladung zum Einsatz. Auf Grund der Interaktion des Plasmas mit dem Aluminiumdampf werden Aluminiumteilchen vorrangig durch Elektronenstoß und PENNING-Prozesse ionisiert. Die Ionisation bewirkt ein verändertes Streuverhalten der Al-Teilchen und bedingt eine Abnahme der Beschichtungsrate. Gleichzeitig steigt der Energieeintrag während der Schichtbildung durch die kinetische und Rekombinationsenergie der Ionen. Dieser Energieeintrag bewirkt Veränderungen innerhalb der aufwachsenden Schicht, welche sich auf diverse Schichteigenschaften auswirken.

Auf Grund geringerer Korngrößen innerhalb der plasmaunterstützt aufgedampften Schichten verringert sich deren elektrische Leitfähigkeit. Ihre optischen Eigenschaften bleiben dagegen weitestgehend unbeeinflusst. In Abhängigkeit vom jeweiligen Permeenten wird dessen Permeation durch die Schichten unterschiedlich durch die Plasmaunterstützung beeinflusst. Während die Permeation von Wasserdampf kaum verändert wird, reduziert sich diejenige von Sauerstoff um ca. 50 %. Mittels eines einfachen Modells des Schichtwachstums wurde diese unterschiedliche Wirkung der Plasmaunterstützung auf die Permeation näher untersucht. Es stellte sich heraus, dass für die unterschiedlichen Permeenten unterschiedliche Defektgrößen maßgeblich sind. Die Anzahl größerer Defekte, durch die Sauerstoff permeieren kann, wird durch die Plasmaunterstützung effektiv verringert. Der Einfluss auf die für den Wasserdampf wichtigen kleinen Defekte ist dagegen gering.

Zum Vergleich wurden die Eigenschaften der bedampften Proben denen gesputterter gegenübergestellt. Die wichtigsten Unterschiede betreffen die elektrischen und die Permeationseigenschaften. Ohne eine Plasmaunterstützung aufgedampfte Schichten zeigen die höchste elektrische Leitfähigkeit. Die gesputterten Schichten weisen ähnliche Werte wie die plasmaunterstützt aufgedampften auf. Die Permeation von Gasen und Dämpfen wird zumindest für dickere Schichten durch die gesputterten Schichten besser verhindert. Für Sauerstoff zeigen dünne Schichten plasmaunterstützt bedampfter Proben die geringsten Permeationen.

## **Schlagwörter**

Plasmaunterstützte Bedampfung, Sputtern, Permeationsbarriere, Hohlkathode, Bogenentladung, Bandbeschichtung

## **Abstract**

This thesis deals with the investigation of a combination of an aluminium evaporation and an additional plasma enhancement for the coating of polymer webs. The plasma will be delivered by a hollow cathode arc discharge. Caused by the interaction of the plasma with the aluminium vapour the aluminium particles will be ionised through electron impact and PENNING-processes. The ionisation cause a change in the scattering behaviour of the aluminium particles and this yields a decreased coating rate. At the same time the introduced energy during the layer growth increased through kinetic and recombination effects of the ions. Changes of the growing layers and their properties happen.

Caused by decreased grain size in the plasma enhanced coated layers the electrical conductivity decrease. In contrast the optical properties are mostly unaffected. With regard to the permeant the permeation through the layer will be affected differential. The permeation of water vapour will be changed only slightly. The permeation of oxygen instead will be decreased by 50 %. With a simple model of the layer growth the different effect of the plasma enhancement to the permeation was investigated. It could be shown that the different permeants need different sizes of defects to permeate through the layer. The amount of bigger defects which oxygen is used is decreased effectively by plasma enhanced evaporation. But the influence to smaller defects which are important for water vapour permeation is low.

The properties of the layers made by evaporation were contrast with that of sputtered layers. Important differences were shown in electrical and permeation properties. Coated by evaporation without plasma enhancement the electrical conductivity is the highest. The permeation at thicker layers is smaller for sputtered layers for oxygen and water vapour too. But at thin layers the permeation of oxygen is smaller for layers made by plasma enhanced evaporation.

## **Keywords**

plasma enhanced coating, sputtering, permeation barrier, hollow cathode, arc discharge, web coating

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
3.1	Vakuum . . . . .	7
3.2	Vakuumbeschichtungsverfahren . . . . .	8
3.2.1	Thermisches Verdampfen aus Keramikschißchen . . . . .	9
3.2.2	Magnetron-Sputtern . . . . .	16
3.3	Glimmentladungen und Plasmen . . . . .	18
3.3.1	Plasmen . . . . .	18
3.3.2	Gasentladungen . . . . .	20
3.3.3	Hohlkathodeneffekt . . . . .	23
3.3.4	Hohlkathodenbogenentladungen . . . . .	24
3.3.5	Ionisationen . . . . .	28
3.4	Schichtwachstum . . . . .	35
3.4.1	Schichtwachstum bei Vakuumbeschichtungsverfahren . . . . .	35
3.4.2	Schichtwachstum unter Einfluss eines Teilchenbeschusses . . . . .	38
3.5	Permeation . . . . .	40
3.5.1	Permeationsmodelle . . . . .	41
3.5.2	Permeationsmechanismen . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Beschreibung der Versuchsanlagen</b>	<b>45</b>
4.1	Folienbedampfungsanlage FOBA2 . . . . .	45
4.1.1	Rezipient und Pumpstand . . . . .	45
4.1.2	Verdampfereinheit . . . . .	47
4.1.3	Bandlaufwerk . . . . .	48
4.1.4	Plasmaquellen . . . . .	48
4.2	Laborbedampfungsanlage LB6 . . . . .	51
4.3	Foliensputteranlage coFlex® . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	<b>55</b>
5.1	Ionenstrommessung . . . . .	55
5.2	Permeationsmessung . . . . .	55
5.3	Messung des Schichtwiderstandes . . . . .	58
5.4	Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	59
5.5	Optische Untersuchungen . . . . .	61

5.6	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	62
5.7	Atomkraftmikroskopie . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>65</b>
6.1	Untersuchungen zur plasmagestützten Verdampfung . . . . .	65
6.1.1	Einflüsse des Plasmas auf die Beschichtungsrate . . . . .	65
6.1.2	Ionenstrommessungen . . . . .	69
6.2	Eigenschaften plasmagestützt aufgedampfter Aluminiumschichten . .	77
6.2.1	Untersuchungen der Schichtstruktur . . . . .	78
6.2.2	Elektrische Eigenschaften . . . . .	81
6.2.3	Optische Eigenschaften . . . . .	85
6.2.4	Permeationseigenschaften . . . . .	87
6.3	Eigenschaften gesputterter Schichten . . . . .	99
6.3.1	Elektrische Eigenschaften . . . . .	99
6.3.2	Permeationseigenschaften . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	103
7.2	Ausblick . . . . .	106
<b>A</b>	<b>Aluminium – Übersicht wichtiger Stoffeigenschaften</b>	<b>109</b>
<b>B</b>	<b>Eigenschaften der Substratfolie</b>	<b>111</b>
<b>C</b>	<b>Details zur Korngrößenbestimmung</b>	<b>115</b>
<b>D</b>	<b>Weiterführendes zum verwendeten Permeationsmodell</b>	<b>119</b>
D.1	Erläuterungen und Ableitungen zur Geometrie des Modells . . . . .	119
D.2	Fitparameter des Permeationsmodells für die einzelnen Versuchsreihen	120
<b>E</b>	<b>Verwendete Abkürzungen und Symbole</b>	<b>121</b>
E.1	Abkürzungen . . . . .	121
E.2	Symbole . . . . .	121
E.3	Indizes . . . . .	123
E.4	Konstanten . . . . .	124
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>125</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>138</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>139</b>
	<b>Thesen zur Dissertation</b>	<b>I</b>

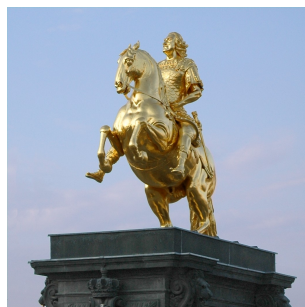
# Kapitel 1

## Einleitung

Die Beschichtung von Materialien wurde schon früh zur Anpassung der Oberflächeneigenschaften von Körpern an einen bestimmten Zweck genutzt. Die Volumeneigenschaften der Körper bleiben dabei unverändert. Waren es anfänglich nur dekorative Gründe (siehe Abbildung 1.1), hat sich das Anwendungsspektrum beschichteter Materialien auf nahezu sämtliche Lebensbereiche ausgedehnt. Eine kleine Auswahl ist in Tabelle 1.1 angeführt.

Die historisch älteste Methode stellt das Beschichten an Luft bzw. unter Atmosphäre dar. Ein einfaches Beispiel ist das Lackieren, wobei relativ dicke Schichten hergestellt werden. Verschmutzungen durch Stäube und andere Partikel aus der Luft sind dabei möglich. Des Weiteren kann es durch Reaktionen mit der Luft zu chemische Verunreinigungen kommen. Diese werden zum Teil bei heutigen atmosphärischen Beschichtungsverfahren wie dem Plasmaspritzen durch Arbeiten in einer Schutzgasatmosphäre vermieden. Für einen Großteil an Schichtmaterialien ist jedoch eine solche Prozessführung nicht praktikabel. Aus diesem Grund finden die meisten technischen Beschichtungsprozesse unter Vakuum statt.

Dünne Schichten im Vakuum gezielt auf ein Substrat aufzubringen wurde von GROVE als einem der ersten im Jahre 1852 untersucht. Er nutzte dabei einen Prozess, der heutzutage unter dem Begriff *Sputtern* eine große Bedeutung erlangt hat. Die erstmalige Charakterisierung solcherart hergestellter Schichten ist WRIGHT zuzuschreiben. Der erste kommerzielle Einsatz im Vakuum hergestellter Schichten geht auf EDISON zurück. Er nutzte diese Technologie für die Beschichtung der Master-



**Abb. 1.1:** Eine mit Blattgold versehene Kupferstatue: 'Der Goldene Reiter' – 1736 errichtetes Standbild Friedrich August I., genannt 'August, der Starke' (1670–1733)

**Tab. 1.1:** Ausgewählte Anwendungsgebiete beschichteter Materialien

Anwendung	maßgebliche Schichteigenschaft	benötigte Substrateigenschaft
Festplatte in PCs	Magnetisierbarkeit	mechanische Stabilität
Folienverpackung für Lebensmittel	geringe Permeabilität für Gase, Dämpfe und Aromastoffe	Flexibilität, geringes Gewicht
Wärmeschutzverglasung	hohe Reflexion der Wärmestrahlung	hohe Transparenz im sichtbaren Licht
Brillengläser aus Kunststoff	Entspiegelung und Kratzfestigkeit	geringes Gewicht
Touchscreen	hohe Transparenz und elektrische Leitfähigkeit	Flexibilität

Wachswalzen seines Phonographen. Die Entwicklung der Verdampfung unter Vakuumbedingungen begann wenige Jahre nach GROVES Versuchen durch NAHRWORLD im Jahre 1887 mit der Abscheidung von Platin. POHL und PRINGSHEIM benutzten im Jahre 1912 einen Magnesiumoxidtiegel, der durch eine widerstandsbeheizte Folie erhitzt wurde. Dieses Prinzip des widerstandsbeheizten Tiegels findet sich noch heute in den verschiedenen Verdampferanlagen. Die Geburtsstunde der semikontinuierlichen Bandbeschichtung schlug um 1935. BOSCH beschichtete Papier, welches als Rollenmaterial vorlag, im Vakuum mit Cadmium und Zink und stellte daraus im industriellen Maßstab Papierfolienkondensatoren her.[1]

Neben der Beschichtung von Kleinteilen wie Computerchips, Brillengläsern, CDs und DVDs werden heutzutage auch auf Großflächen wie Polymer- bzw. Metallfolien und Glasscheiben verschiedenste Materialien abgeschieden. In Abhängigkeit von der Substratgröße stellt dabei die Problematik der Gleichmäßigkeit der Schichtdicke eine unterschiedlich hohe technologische Herausforderung dar.

Für sehr geringe Toleranzen der Schichtdicke auf großen Flächen hat sich die Technologie des Sputterns etabliert. Die gesputterten Schichten sind darüber hinaus durch eine homogene Schichtstruktur gekennzeichnet. Zurückzuführen ist dies auf die hohe Energie der gesputterten Teilchen. Aus diesem Grund findet das Sputtern auch Anwendung bei kleineren Substraten, bei denen weniger die Schichtdickengleichmäßigkeit, als vielmehr die Schichteigenschaften bestimmend sind.

Beim Bedampfen von Materialien werden dagegen nur geringe Teilchenenergien erzielt, die durch die Verdampfungstemperatur des Schichtmaterials vorgegeben sind. Die Schichten besitzen deswegen zumeist eine weniger dichte Struktur. Ausnahmen hiervon können Bedampfungen bei hohen Substrattemperaturen bzw. bei niedrigen Beschichtungsraten sein. Die Bedampfung von großen Flächen wird durch die Aneinanderreihung einzelner Verdampfungsquellen möglich. Jedoch kann auf Grund der notwendigen Überlagerung der einzelnen Dampfquellen die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke nicht in dem Maße gewährleistet werden, wie dies beim Sputtern der Fall ist.

Neben den Teilchenenergien unterscheiden sich die Technologien Sputtern und



Bedampfen zusätzlich sehr stark in ihren jeweils möglichen Beschichtungsraten. Beim Bedampfen können um bis zu zwei Größenordnungen höhere Beschichtungsraten als beim Sputtern erreicht werden. Vor allem diesem Merkmal sind die unterschiedlichen Preise beschichteter Fläche geschuldet. Quadratmeterpreise von weniger als einem Cent beim Bedampfen stehen Preise von mehreren zehn Cent bis zu einigen zehn Euro pro Quadratmeter mittels Sputtern beschichteten Materials gegenüber.

Die Auswahl des jeweiligen Verfahrens für eine bestimmte Beschichtungsaufgabe wird deswegen neben applikativen Gründen auch stark von den erzielbaren Preisen des Endproduktes bestimmt. Für Folienkondensatoren und Verpackungsmittel werden heutzutage die größten Flächen beschichteten Materials verwendet. Auf Grund des Preisdruckes gibt es hier bisher zur Bedampfung keine alternative Technologie. Die vorrangig verwendeten Polymersubstrate<sup>1</sup> werden meist mit Aluminium in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess bedampft. Substrate mit einer Länge von mehreren Kilometern werden dabei bei Bandgeschwindigkeiten von mehreren Metern pro Sekunde beschichtet. Die Quadratmeterpreise sind dementsprechend niedrig.

Der Qualitätsunterschied der durch Sputtern aufgetragenen Schicht im Gegensatz zur gedampften Schicht begründet sich wie bereits erwähnt u. a. mit der Energie der schichtbildenden Teilchen [2]. Aus diesem Grund wurde schon zeitig versucht, die Teilchenenergie zu beeinflussen. In der Literatur sind dazu verschiedene Ansätze zu finden. Beschrieben wird u. a. die Technologie, während des Bedampfens die aufwachsende Schicht mit einem Ionenstrahl zu beaufschlagen. Die Teilchenenergien der Ionen übertragen sich durch Stoßprozesse auf die schichtbildenden Teilchen und erhöhen deren Energie. Diese so genannten IBAD-Prozesse<sup>2</sup> zeigen Änderungen in der Struktur der aufgedampften Schicht. Nachteilig ist die nur geringe Beschichtungsrate ( $\leq 1 \text{ nm s}^{-1}$ ) und die damit einhergehende niedrige Produktivität. Dadurch bedingt, werden IBAD-Prozesse vorzugsweise bei der Herstellung hochpreisiger Produkte eingesetzt, z. B. in der Fabrikation von Computerchips.[3–6] Für Großflächenanwendung ist darüber hinaus diese Methode auf Grund der benötigten Ionenquelle sehr großer Breite ungeeignet.

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Teilchenenergie ist die plasmagestützte bzw. plasmaaktivierte Bedampfung. Dabei wird im Bereich des verdampften Materials ein Plasma erzeugt. Dieses Plasma kann zum einen direkt die Dampfteilchen als Plasmateilchen nutzen. Zum anderen kann das Plasma auch mit einem Inertgas erzeugt werden, wobei das Plasma dann mit den Dampfteilchen wechselwirkt. In beiden Fällen wird die Energie der verdampften Teilchen erhöht.

Untersuchungen zur Plasmaunterstützung sind in der Literatur meist im Zusammenhang mit reaktiven Prozesse zu finden. Bei diesen wird die Verdampfung unter Anwesenheit eines Reaktivgases wie Sauerstoff oder Stickstoff durchgeführt. Die entstehende Schicht besteht zumindest zu einem Teil aus chemischen Verbindungen der Dampfteilchen mit dem Reaktivgas, also Oxiden bzw. Nitriden der jeweiligen verdampften Materialien. Eine kurze Auswahl an Literaturstellen ist in Tabelle 1.2

<sup>1</sup>Neben Polymeren werden teilweise auch Papiersubstrate verwendet.

<sup>2</sup>IBAD – aus dem Englischen: Ion Beam Assisted Deposition

**Tab. 1.2:** Übersicht mittels plasmaunterstützter Bedampfung hergestellter Schichten

Autor	Literaturstelle	Schichtmaterial
Lunk et al.	[7; 8]	TiN
Zywitzki et al.	[9]	SiO <sub>2</sub>
Scheffel	[10]	TiO <sub>2</sub>
Morgner et al.	[11; 12]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

aufgeführt. Die Plasmaunterstützung wurde dabei u.a. erfolgreich zur Verbesserung der Stöchiometrie, zur Erhöhung der Härte und zur Erhöhung des Brechungsindex angewendet.[7–12]

Für eine Beschichtung mit metallischen Schichten gibt es bis auf die Untersuchungen von SCHEFFEL[10] am Material Titan keinen Hinweis in der Literatur auf eine Plasmaunterstützung. Die Technologie, die SCHEFFEL benutzte, wird SAD-Prozess<sup>3</sup> genannt und zeichnet sich dadurch aus, dass auf ein zusätzliches Plasmagas verzichtet werden kann. Die Entladung brennt dabei im Dampf des verdampften Materials. Ein Nachteil ist die Beschränkung dieser Methode auf hochschmelzende Materialien, da die thermische Elektronenemission dieser Materialien Bedingung für den Prozess ist. Für Aluminium mit einem Schmelzpunkt von lediglich 660 °C ist diese Methode ungeeignet. Andererseits spielt Aluminium in den zwei größten Anwendungsfeldern (s. o.) eine herausragende Rolle. Eine Verbesserung der Schichteigenschaften durch den Einsatz der Plasmaunterstützung wurde dort jedoch bisher nicht untersucht, obwohl ein großes kommerzielles Interesse an Verdampfungsstechnologien besteht, welche bei einer hohen Beschichtungsrate sehr gute Schichtqualitäten aufweisen [13].

---

<sup>3</sup>SAD – aus dem Englischen: Spotless arc Activated Deposition

# Kapitel 2

## Aufgabenstellung

In der Einleitung wurde dargestellt, dass für die zwei größten Anwendungsgebiete der Bedampfung (Herstellung von Kondensator- und Verpackungsfolien mittels Al-Bedampfung) bisher keine Untersuchungen angestellt wurden, die sich mit den Möglichkeiten einer Plasmaunterstützung während des Beschichtungsprozesses befassen. Jedoch sind ausgehend von den Überlegungen zur Teilchenenergie durch die Plasmaunterstützung Änderungen in den Schichteigenschaften zu erwarten. Angelehnt an die Spezifikationen der genannten Anwendungen soll deswegen in dieser Arbeit speziell die plasmagestützte Beschichtung von Kunststofffolien mit Aluminium einer Dicke kleiner 100 nm untersucht werden. Dabei soll ein System zur Plasmaunterstützung während der Beschichtung zum Einsatz kommen, welches seine Tauglichkeit schon bei reaktiv durchgeführten Beschichtungen unter Beweis gestellt hat.

Als Plasmaquelle soll eine Hohlkathodenbogenentladung genutzt werden. Es ist bekannt, dass diese ein intensives Plasma erzeugt, welches eine ausreichende Ladungsträgerdichte auch für die Verwendung in Hochrateprozessen zur Verfügung stellt. Sie ist darüber hinaus prinzipbedingt für die Verwendung bei der Herstellung metallischer Schichten geeignet. Andere Plasmaquellen, wie ECR-Quellen können hier nur mit größerem Aufwand verwendet werden. Der Einfluss der Plasmaunterstützung auf diverse Schichteigenschaften soll untersucht werden, wobei Schwerpunkte die Permeationseigenschaften und die elektrischen Eigenschaften der beschichteten Folie sein sollen. Weiterhin sollen der Ver- und Bedampfungsprozess unter dem Einfluss des Plasmas untersucht werden. Für einen Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren sollen Ergebnisse mittels Sputtern beschichteter Polymerfolien den Ergebnissen der plasmagestützten Bedampfung gegenübergestellt werden.

Zusammenfassend sollen in der Arbeit folgende Fragenkomplexe behandelt werden:

1. Welchen Einfluss hat die zusätzliche Plasmaunterstützung auf den Ver- und Bedampfungsprozess?
2. Welche Änderungen in den Eigenschaften der beschichteten Folie ergeben sich durch die Plasmaunterstützung? Sind die Eigenschaften der plasmaunterstützt hergestellten Schichten mit denen anderer Verfahren vergleichbar?



# Kapitel 3

## Grundlagen

### 3.1 Vakuum

Die Bezeichnung Vakuum leitet sich aus dem lateinischen Wort *vacuus* (leer, frei) ab und wird unter anderem für Atmosphären mit einem Gasdruck kleiner  $10^5$  Pa verwendet. Da der Druck heutzutage mit technischen Mitteln über mehrere Größenordnungen variiert werden kann, existieren für unterschiedliche Bereiche verschiedene Bezeichnungen (siehe dazu Tabelle 3.1). Die in dieser Arbeit behandelten Prozesse werden bei Drücken von  $10^{-3} \dots 10^{-1}$  Pa durchgeführt und überspannen so die Bereiche des Hoch- und Feinvakuums.

In einem Vakuum sind Restgase für den jeweiligen Druck verantwortlich. In diesem Zusammenhang ist die Anzahl der Restgasteilchen, die pro Zeiteinheit auf Flächen innerhalb des evakuierten Raumes gelangen, von großer Bedeutung. Man bezeichnet diesen Wert als Wandstoßzahl  $Z$ , welche nach

$$Z = \frac{1}{6} n_t u_t \quad (3.1)$$

mit der Teilchendichte  $n_t$  und der Teilchengeschwindigkeit  $u_t$  berechnet wird [14, S. 21ff]. Da Gasteilchen eine statistisch verteilte Geschwindigkeit aufweisen, wird  $Z$  in Abhängigkeit von der mittleren Teilchengeschwindigkeit  $\langle u_t \rangle$  ausgedrückt und hier zur Unterscheidung mit  $\hat{Z}$  bezeichnet. Bei Vorliegen einer MAXWELL-Verteilung der Geschwindigkeiten errechnet sich  $\hat{Z}$  zu

$$\hat{Z} = \frac{1}{4} n_t \langle u_t \rangle. \quad (3.2)$$

**Tab. 3.1:** Übersicht der verschiedenen industriell genutzten Vakuumbereiche nach [14, S. 5]

Bezeichnung	Druckbereich [Pa]
Großvakuum	$10^5 \dots 10^2$
Feinvakuum	$10^2 \dots 10^{-1}$
Hochvakuum	$10^{-1} \dots 10^{-5}$
Ultrahochvakuum	$10^{-5} \dots < 10^{-8}$

Über die Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten kann den Gasteilchen eine Temperatur zugeschrieben werden. Bei gleicher Temperatur unterscheidet sich die Wandstoßzahl aufgrund der unterschiedlichen Teilchenmassen, da

$$\langle u_t \rangle = f(m_t) = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_t}} \quad (3.3)$$

mit der Teilchenmasse  $m_t$ . Diese Abhängigkeit muss bei unterschiedlichen Restgasen Beachtung finden. Aus der Grundgleichung für ideale Gase  $p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$  kann für die Teilchendichte  $n_t$  die Beziehung

$$n_t = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B \cdot T} \quad (3.4)$$

abgeleitet werden. Mit (3.3) und (3.4) kann  $\hat{Z}$  in Abhängigkeit von Druck  $p$ , Temperatur  $T$  und Teilchenmasse  $m_t$  mit

$$\hat{Z} = \frac{1}{4} p \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T \cdot m_t}} \quad (3.5)$$

berechnet werden.

Der Vorteil, Beschichtungen im Vakuum auszuführen, besteht u.a. darin, Materialien in großer Reinheit abzuscheiden. Chemische Reaktionen des Materials mit atmosphärischen Gasen werden auf Grund der niedrigen Drücke weitestgehend vermieden bzw. können kontrolliert genutzt werden. Wie oben deutlich geworden ist, existieren in einem Vakuum jedoch immer auch Restgasteilchen. Diese werden während der Beschichtung in die Schicht eingebaut bzw. reagieren mit dem Beschichtungsmaterial und bilden chemische Verbindungen. Der Einfluss auf die Eigenschaften einer abgeschiedenen Schicht wird dabei hauptsächlich durch das Verhältnis der Wandstoßzahlen der schichtbildenden Teilchen (die bestimmt ist durch die Beschichtungsrate) und der Restgasteilchen bestimmt. Für einen minimalen Einfluss des Restgases sind demzufolge hohe Beschichtungsraten bzw. niedrige Restgasdrücke notwendig.

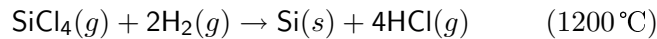
## 3.2 Vakuumbeschichtungsverfahren

Vakuumbeschichtungsverfahren zeichnen sich durch drei prinzipielle Vorgänge aus. [15, S. 6]

1. Überführung des abzuscheidenden Materials in eine transportable Form
2. Transport des Materials
3. Abscheiden des Materials und Schichtwachstum auf dem Substrat

Es wird zwischen zwei verschiedenen Arten von Beschichtungsverfahren unterschieden. Hierbei dient als Unterscheidungsmerkmal die Art der Erzeugung des Schichtmaterials. Bei den so genannten CVD-Verfahren ('chemical vapour deposition – chemische Dampfabcheidung') wird das abzuscheidende Material in einer chemischen

Verbindung als Dampf oder Gas an den Ort der Abscheidung transportiert. Erst dort (am Substrat) wird in einer chemischen Reaktion mit einem Reaktionspartner das gewünschte Beschichtungsmaterial erzeugt. Daneben werden auch weitere (gasförmige) Reaktionsprodukte erzeugt. Ein Beispiel sei an dieser Stelle die Siliziumabscheidung in der Halbleiterfertigung [16, S. 149].



Als zweites prinzipielles Beschichtungsverfahren ist die Klasse der PVD-Verfahren zu nennen. PVD steht für 'physical vapour deposition', auf deutsch 'Physikalische Dampfabcheidung'. Hier erfolgen die drei Beschichtungsschritte weitestgehend unabhängig von einander. Das abzuscheidende Material wird mittels eines physikalischen Vorganges (thermisches Verdampfen, Abstäuben) in den gasförmigen Aggregatzustand überführt. Daran schließt sich der Transport des Materials zum Substrat an. Am Substrat selber erfolgt die Kondensation und das Schichtwachstum.

Beiden Verfahren gemein ist, dass sie innerhalb eines gegen äußere Einflüsse abgeschirmten Behältnisses ablaufen. Ist es für CVD-Verfahren nicht zwingend notwendig, so erfordern die PVD-Verfahren einen Restgasdruck<sup>1</sup> kleiner  $10^{-2}$  Pa. Ohne diese Bedingung kommt es zu unerwünschten und nicht beeinflussbaren Reaktionen der schichtbildenden Teilchen mit den Restgasteilchen. Chemische und strukturelle Änderungen der aufwachsenden Schicht wären die Folge.

Da in dieser Arbeit ein PVD-Verfahren näher untersucht werden wird, sollen an dieser Stelle zwei Verfahren dieser Klasse vorgestellt werden.

### 3.2.1 Thermisches Verdampfen aus Keramikschiffchen

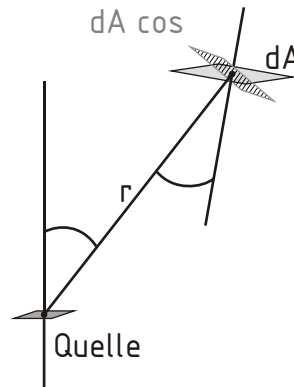
Um das abzuscheidende Material in eine transportable Form zu überführen, bietet sich die Verdampfung an. Für niedrigschmelzende Metalle (Al, Cu, Ag) kann die Verdampfung aus leitfähigen Keramikschiffchen erfolgen. Diese werden von einem hohen Strom durchflossen und erhitzen sich infolge ihres elektrischen Widerstandes. Das Material wird den heißen Schiffchen in Drahtform zugeführt und verdampft aus diesen. Durch die Steuerung der Vorschubgeschwindigkeit wird die Verdampfungsrate (typischerweise  $R_V^{\text{Al}} = 0,5 \dots 10 \text{ g min}^{-1}$  pro Schiffchen) eingestellt.

#### Dampfausbreitung

Bei der Vakuumverdampfung kann die Ausbreitung des Dampfes von einer Dampfquelle mit einer Kosinus-Verteilung beschrieben werden. Folgende Annahmen werden dazu gemacht:

- Die Verdampfungsquelle wird als Punkt angenommen.
- Die Dampfverteilung ist rotationssymmetrisch.

<sup>1</sup>Hier ist nicht der Prozessdruck gemeint. Dieser kann bei reaktiv geführten Prozessen deutlich höher liegen und einige Pascal erreichen.



**Abb. 3.1:** Skizze zur Verdampfungsgeometrie

- Die Dampfausbreitung erfolgt geradlinig, d.h. stoßfrei.
- Der Dampf breitet sich ausschließlich in den oberen Halbraum aus.
- Die Dampfteilchen besitzen einen Stickingkoeffizienten von 1, d.h. sie haften nach dem Auftreffen auf den Oberflächen und werden nicht wieder emittiert.

Obwohl in der Praxis diese Annahmen nur in erster Näherung gegeben sind, beschreibt das Modell die Dampfausbreitung in sehr guter Weise [17, S. 74ff].

Nach Abbildung 3.1 berechnet sich ein von einer Verdampferquelle in einen bestimmten Raumwinkel<sup>2</sup>  $d\omega$  emittierter Massenstrom  $dm$  in Abhängigkeit vom Winkel der Emissionsrichtung  $\alpha$  zur Flächennormalen<sup>3</sup> nach

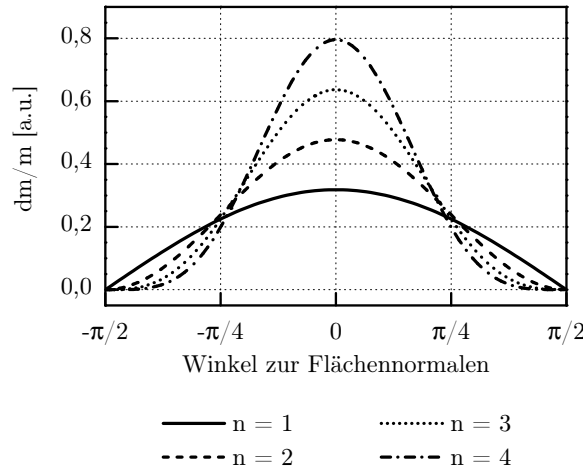
$$dm = m \frac{n+1}{2\pi} \cos^n \alpha d\omega \quad (3.6)$$

mit der gesamten verdampften Masse  $m$  und einem Parameter  $n$ . Die Form der Verteilung wird durch den Parameter  $n$  bestimmt. Für  $n = 1$  breitet sich der Dampf analog dem Licht eines LAMBERTschen Strahlers aus. Man spricht dann von einem KNUDSEN-Verdampfer. Bei bestimmten Verfahren kommt es zu einer Richtwirkung des Dampfes. Die Ausbreitung des Dampfes wird zur Flächennormalen hin konzentriert. Dies tritt insbesondere bei Elektronenstrahlverdampfern auf, da sich im Verdampfungsort eine Vertiefung bildet (Krater), die zu einer Abschattung des Dampfstromes nach den Seiten zu führt. In Abbildung 3.2 ist der Einfluss des Parameters  $n$

<sup>2</sup>Anmerkung:  $d\omega = dA \cos \beta r^{-2}$

<sup>3</sup>Obwohl eine punktförmige Verdampfungsquelle angenommen wird, muss real immer mit einer zumindest zweidimensionalen Verdampferquelle gerechnet werden. Deswegen ist die Definition einer Flächennormalen zulässig. Um dennoch mit dem Modell rechnen zu können, wird die Bedingung der punktförmigen Quelle aufgeweicht in dem Sinne, dass deren räumliche Ausdehnung sehr klein gegenüber der Verdampfer-Substrat-Entfernung ist.





**Abb. 3.2:** Darstellung einer  $\cos^n \alpha$ -Verteilung in Abhängigkeit von  $n$

auf die Dampfverteilung zu sehen. Mit steigendem  $n$  wird weniger Masse zu großen Winkeln  $\alpha$  hin verdampft, der Anteil verdampfter Masse zu kleinen  $\alpha$  hin steigt an.

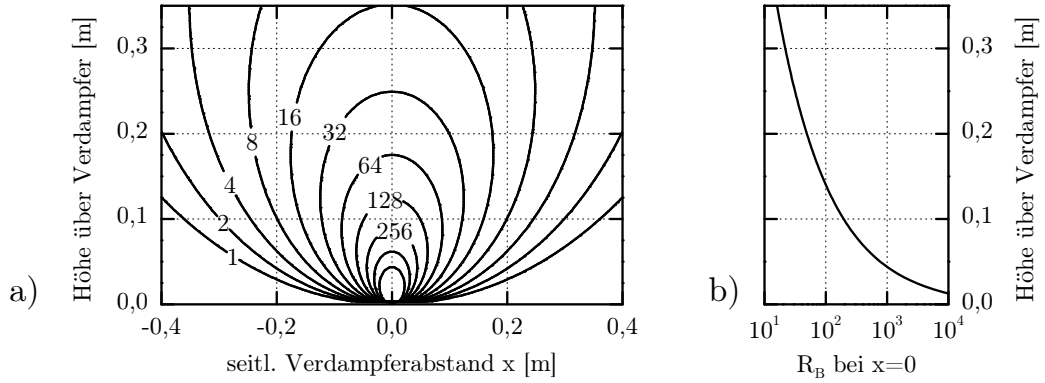
Betrachtet man ein Flächenelement  $dA$  im Abstand  $r$ , welches zur Ausbreitungsrichtung des Dampfes um den Winkel  $\beta$  geneigt ist, so errechnet sich die Dicke  $d_S$  einer auf diesem Flächenelement abgeschiedenen Schicht der Dichte  $\rho$  zu

$$d_S = \frac{m}{\rho} \cdot \frac{n+1}{2\pi} \cdot \frac{\cos^n \alpha \cos \beta}{r^2}. \quad (3.7)$$

Durch Erweitern der Gleichung (3.7) mit der Zeit  $t$  erhält man eine Beziehung für die stationäre Beschichtungsrate  $R_B = d_S t^{-1}$  in Abhängigkeit von der Verdampfungsrate  $R_V = m t^{-1}$ . Setzt man weiter voraus, dass das beschichtete Substrat eben und parallel zur Verdampferquelle ist, dann sind die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  gleich und man erhält für die stationäre Beschichtungsrate

$$R_B = \frac{R_V}{\rho} \cdot \frac{n+1}{2\pi} \cdot \frac{\cos^{n+1} \alpha}{r^2}. \quad (3.8)$$

Für einen KNUDSEN-Verdampfer ist in Abbildung 3.3 die sich auf ein ebenes Substrat ergebende stationäre Beschichtungsrate im Raum über der Verdampferquelle aufgetragen. Betrachtet man die Beschichtungsrate auf ein ebenes Substrat bei einer bestimmten Höhe über dem Verdampfer (siehe Abbildung 3.4a), sind starke Unterschiede in der horizontalen Beschichtungsrate zu erkennen. Diese sind umso größer, je näher das Substrat an der Verdampferquelle liegt. Um eine tolerable Gleichmäßigkeit zu erreichen, wäre es möglich, den Abstand zu vergrößern. Dies erreicht jedoch schnell praktische Grenzen auf Grund der begrenzten Abmaße industrieller Verdampferanlagen. Unter dem Aspekt einer möglichst hohen Produktivität



**Abb. 3.3:** Darstellung der stationären Beschichtungsrate  $R_B$  in  $\text{nm s}^{-1}$  über einem Knudsenverdampfer ( $n = 1$ ): Im Beispiel wird Aluminium mit einer Verdampfungsrate von  $1 \text{ g min}^{-1}$  verdampft. Die Dichte der kondensierenden Schicht wird mit  $2,7 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen. a) stellt Isolinien der Beschichtungsrate in Abhängigkeit von der Raumposition dar, b) ist ein Schnittbild aus a) an der Stelle des Verdampfers ( $x=0$ ) und zeigt die Beschichtungsrate in Abhängigkeit von der Höhe über dem Verdampfer

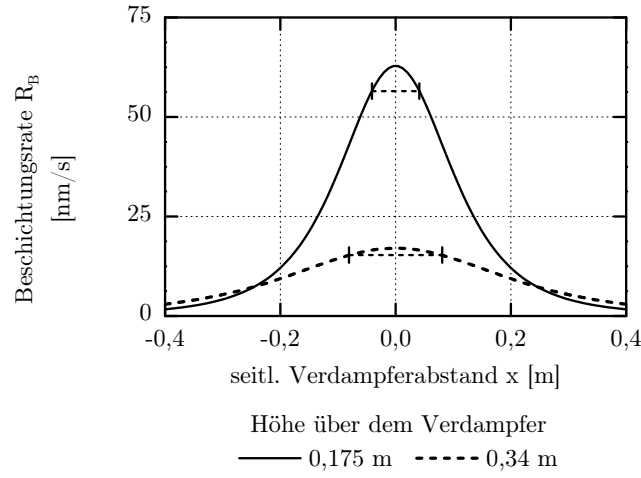
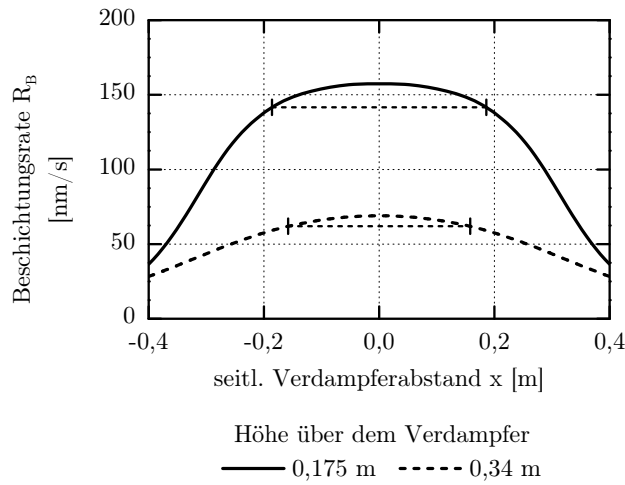
sind dem Verdampfer-Substrat-Abstand darüber hinaus auch Grenzen gesetzt, weil nach Gleichung (3.8)  $R_B \propto r^{-2}$  gilt. Um die Gleichmäßigkeit der Beschichtungsrate quer zur Bewegungsrichtung eines Substrates zu verbessern, werden deswegen mehrere Verdampferquellen nebeneinander angeordnet, so dass sich die einzelnen so genannten 'Dampfkeulen' überlagern. Für eine Überlagerung von sechs Quellen sind in Abbildung 3.4b die Beschichtungsrate auf ein ebenes Substrat analog zu Abbildung 3.4a eingetragen. Bei einer zulässigen Abweichung der Beschichtungsrate horizontal zum Verdampfer von 10 % erreicht man so in Abbildung 3.4 eine Vervielfachung der Beschichtungsrate um das 4,75-fache für den geringeren Abstand und um das 2-fache für den größeren Verdampfer-Substrat-Abstand. Gleichzeitig steigt jeweils die maximale Beschichtungsrate (über der Mitte der Verdampfer) und damit die Produktivität auf das 2,5-fache bzw. 4-fache.

Neben der Beschichtungsrate ist eine weitere wichtige Größe die Teilchendichte  $n_t$  über einem  $\cos^n$ -Verdampfer. Aus Gleichung (3.6) kann diese ebenfalls abgeleitet werden. Über mehrere Zwischenschritte erhält man

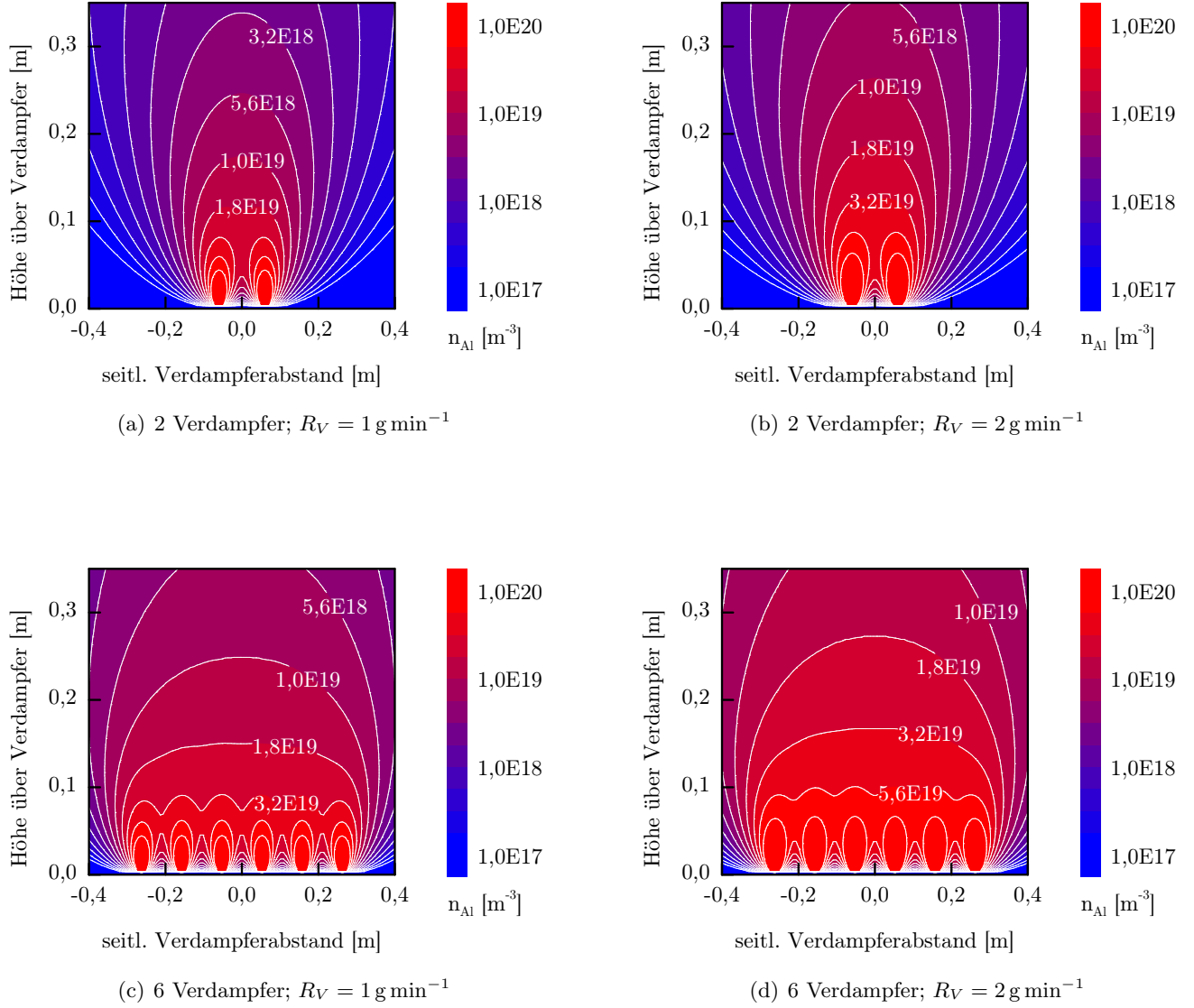
$$n_t = R_V \cdot \frac{n+1}{2\pi} \cos^n \alpha \frac{1}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \frac{1}{m_t k_B T}} \quad (3.9)$$

mit der Verdampfungsrate  $R_V$ , der Teilchenmasse  $m_t$  und der Temperatur  $T$  der verdampften Teilchen und der BOLTZMANN-Konstante  $k_B$ .<sup>4</sup> In Abbildung 3.5 ist die

<sup>4</sup>Dass in Gleichung (3.9)  $m_t$  unter der Wurzel im Zähler des Bruches steht, resultiert aus der linksseitigen Substitution von  $dm$  mit  $dNm_t$  in Gleichung (3.6) und anschließender Division der

(a) Verdampfung über einem KNUDSEN-Verdampfer bei  $x = 0$ (b) Verdampfung über sechs KNUDSEN-Verdampfern mit jeweils einem seitlichen Abstand von 105 mm, welche symmetrisch um  $x = 0$  angeordnet sind.

**Abb. 3.4:** Darstellung der stationären Beschichtungsrate bei verschiedenen Substrat-Verdampfer-Abständen:  $R_V = 1 \text{ g min}^{-1}$ ,  $\rho_S = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ ; zusätzlich sind horizontal strichliert die Bereiche markiert, in denen  $\frac{R_B}{R_B^{max}} \leq 0,1$  gilt, wobei  $R_B^{max} = R_B(x = 0)$  ist.



**Abb. 3.5:** Darstellung der Teilchendichten im Prozessraum über verschiedenen Verdampferkonfigurationen; Verdampft wird Aluminium bei der jeweils angegebenen Verdampfungsrate pro Verdampfer  $R_V$  mit einer Dichte von  $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ , einer angenommenen Verdampfungstemperatur von 1300 K und einer  $\cos^n$ -Verteilung mit  $n = 2, 3$ . (Die in der Abbildung eingetragenen numerischen Werte der Form xEy entsprechen  $x \times 10^y$ .)

Teilchendichte über nebeneinander positionierten  $\cos^n$ -Verdampfern bei unterschiedlichen Verdampfungsraten dargestellt. Die Anzahl und der Abstand der Verdampfer wurde dabei entsprechend den in der Arbeit benutzten Versuchsanlagen gewählt. Der Parameter  $n$  wurde mit  $n = 2, 3$  entsprechend den in den Bedampfungsanlagen beobachteten Dampfverteilungen gewählt. Erwartungsgemäß steigen die Teilchendichten in Abbildung 3.5 mit der Verdampfungsrate. Auch die horizontale Verteilung der Teilchendichte 'glättet' sich mit steigender Anzahl an Verdampfern. Über den einzelnen Verdampfern ist darüber hinaus jeweils ein starker Anstieg der Teilchendichte zu beobachten. Es ist zu erwarten, dass Stoßprozesse mit anderen Teilchen (z.B. Elektronen) vorrangig in diesen Regionen stattfinden werden, da die mittlere freie Weglänge für Stoßprozesse allgemein auch von der Teilchendichte abhängt (Verwiesen sei hier auf Kapitel 3.3.5).

### Teilchenenergien

Die verdampften Teilchen besitzen eine kinetische Energie, die ihrer Verdampfungstemperatur entspricht. Nach OHRING[16, S. 84] wird der Dampfdruck für Al(l) mit der zugeschnittenen Größengleichung

$$\log_{10} p_{\text{Al(l)}} [\text{Pa}] = -\frac{15993}{T[\text{K}]} + 12,409 - 0.999 \cdot \log_{10}(T[\text{K}]) - 3,52 \times 10^{-6} T[\text{K}] + \log_{10} 133,32 \quad (3.10)$$

berechnet.<sup>5</sup> In Abbildung 3.6 ist der Verlauf von Beziehung (3.10) in einem typischen PVD-Druckbereich dargestellt. Wird ein Material verdampft, bedeutet dies, dass der Dampfdruck des Materials mindestens gleich dem Umgebungsdruck ist. Im Falle der nicht reaktiv geführten Vakuumverdampfung treten Drücke im Bereich  $10^{-2} \dots 5 \times 10^{-1}$  Pa auf. Nach Beziehung (3.10) und Abbildung 3.6 entspricht dies einem Temperaturbereich von 1190...1370 K.

Die mittlere kinetische Teilchenenergie  $\langle E_{kin} \rangle$  berechnet sich nach

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (3.11)$$

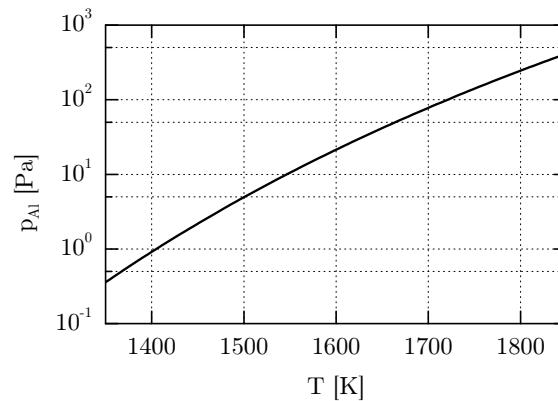
Ausgedrückt in der Einheit Elektronenvolt<sup>6</sup> ergibt sich eine typische Teilchenenergie bei der Verdampfung von ca. 0,1 eV. Im Vergleich mit anderen Verfahren ist dies ein sehr geringer Wert, wie im nächsten Kapitel deutlich wird.

---

Gleichung mit  $m_t$ . Es liegt kein Fehler bei der Gleichungsumstellung vor, wie man dies aus der Betrachtung von  $u_t = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_t}}$  eventuell schlussfolgern könnte.

<sup>5</sup>Im Gegensatz zu [16, S. 84] wurde (3.10) um den Summanden  $\log_{10} 133,32$  ergänzt, um eine Anpassung an das SI-System vorzunehmen.

<sup>6</sup>In der Arbeit findet die Einheit eV (Elektronenvolt) vielfach Anwendung. Sie wird gleichermaßen für die Energie von Teilchen, aber auch für die quantitative Beschreibung ihrer Temperatur benutzt. Energetisch ist  $1 \text{ eV} = q_0 \cdot 1 \text{ V} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$  und entspricht der Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 1 V erhält. Wird die Einheit eV im Zusammenhang mit der Temperatur verwendet, so entspricht 1 eV einer Temperatur von 11605 K. In der Teilchenphysik hat es sich jedoch eingebürgert, die Temperatur von Teilchen durch eine Angabe in Elektronenvolt auszudrücken und nicht die Einheit Kelvin zu benutzen.



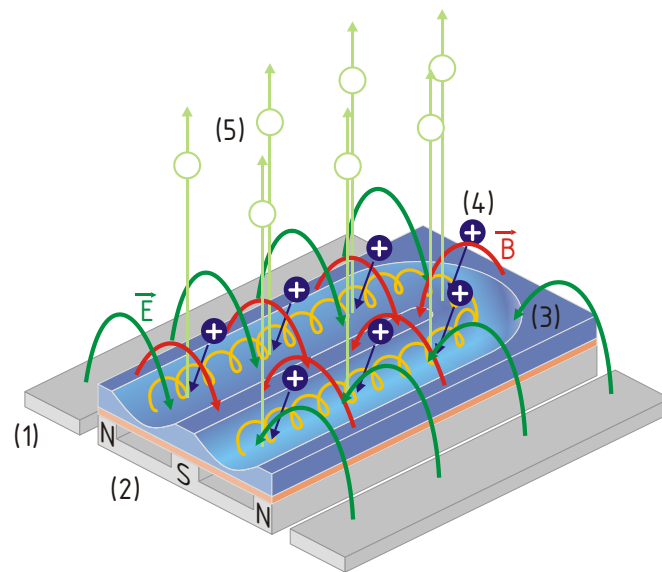
**Abb. 3.6:** Dampfdruckkurve von Aluminium, berechnet nach Gleichung (3.10)

Auf die Vorstellung der Elektronenstrahlverdampfung wird an dieser Stelle verzichtet, da sie in dieser Arbeit nicht verwendet wurde und prinzipiell stark verwandt mit der thermischen Verdampfung aus widerstandsbeheizten Schiffchen ist. Hauptsächlicher Unterschied ist ihr Einsatz bei Materialien, die eine sehr hohe Schmelztemperatur haben, wie z.B. Ti, TiO<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.2 Magnetron-Sputtern

Die Beobachtung, dass das Material einer Kathodenfläche während einer Plasmaentladung infolge des Ionenbeschusses abgetragen wird und sich dieser Abtrag auf anderen Oberflächen niederschlägt, kennzeichnete den Beginn der im Vakuum durchgeführten Beschichtungstechnologien (siehe Kapitel 1). Ausgehend von diesem Konzept wurde das Magnetron-Sputtern entwickelt. Wie in Abbildung 3.7 gezeigt, wird das abzuscheidende Material in einem elektrischen Stromkreis als Kathode geschaltet. Zwischen dieser und einer entsprechenden Anode wird ein Plasma gezündet. Die im Plasma erzeugten Ionen werden innerhalb des Kathodenfalls beschleunigt und schlagen aus der Kathodenoberfläche Material in Form von Atomen oder Clustern heraus. Dieser Materialstrom gelangt zu einem Teil auf das gegenüber der Kathode angeordnete Substrat und kondensiert dort. Zur Steigerung der Plasmadichte unmittelbar über dem Target wird das dortige elektrische Feld mit einem Magnetfeld derart überlagert, dass die im Plasma erzeugten Elektronen nicht direkt zur Anode gelangen, sondern durch die LORENTZ-Kraft auf gekrümmte Bahnen gezwungen werden. Dadurch verlängern sich die Wege der Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Gasteilchen zu stoßen und zu ionisieren, steigt infolgedessen an.

Die durch die Stoßprozesse der Sputtergasionen aus dem Target herausgeschlagenen Teilchen besitzen eine sehr viel höhere kinetische Energie (einige 1 bis 10 eV [16, S. 116]) als die beim thermischen Verdampfen erzeugten Teilchen. Die Transla-



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung eines planaren Magnetron (nach [18]): (1) Anode; (2) Permanentmagnetsystem; (3) Target; (4) Ionen des Sputtergases; (5) gesputterte Teilchen; gelb: Elektronenbahn; grün: elektrische Feldstärke; rot: magnetische Induktion; zur besseren Darstellung wurde das sich über dem Magnetron befindliche Substrat *nicht* eingezeichnet

tionsbewegung der Teilchen auf dem Substrat während des Kondensationsvorganges ist dadurch stärker ausgeprägt. Es besteht deswegen für sie eine größere Chance, energetisch günstige Gitterplätze zu besetzen, als dies bei aufgedampften Schichten der Fall ist. Die beim Sputtern entstehenden Schichten zeichnen sich deshalb durch eine größere Dichte und homogenere Struktur aus.

### 3.3 Glimmentladungen und Plasmen

#### 3.3.1 Plasmen

Als Plasma wird ein Gas bezeichnet, dass neben Neutralteilchen (Atome und Moleküle, teilweise in angeregtem Zustand) auch geladene Teilchen (positive und negative Ionen, Elektronen) enthält. Man spricht dann von einem Plasma, wenn das Vorhandensein dieser Ladungsträger ab einer gewissen Konzentration gegenüber dem Gaszustand veränderte Eigenschaften bewirkt. Bestandteile des Plasmas sind weiterhin Photonen, die durch Rekombinations- und Relaxationsprozesse der Ladungsträger und Relaxation der Neutralteilchen entstehen. Im makroskopischen Maßstab ist ein Plasma elektrisch neutral, d. h. die Dichte positiver und negativer Ladungsträger ist gleich groß. Diese elektrische Neutralität gilt jedoch nur oberhalb einer charakteristischen Größenordnung, der sogenannten DEBYE-Länge  $\lambda_D$ . In der Literatur wird deswegen auch von einem Plasma gesprochen, wenn die DEBYE-Länge klein gegenüber der räumlichen Abmessung des Plasmas ist (LANGMUIRSche Definition eines Plasmas). Die Ausbildung von  $\lambda_D$  resultiert aus dem kollektiven Verhalten der Ladungsträger innerhalb des Plasmas infolge der COULOMB-Wechselwirkungen, welches ein weiteres Merkmal von Plasmen darstellt. Die Eindringtiefe äußerer elektrischer Felder ist darüber hinaus in einem Plasma auf wenige DEBYE-Längen beschränkt. [19–21] Die DEBYE-Länge berechnet sich nach

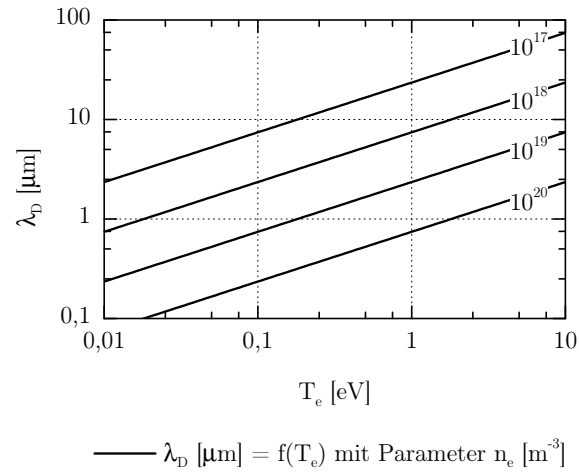
$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_0^2}} \quad (3.12)$$

mit der Elektronentemperatur  $T_e$  und der Elektronendichte  $n_e$ . Für typische Werte von  $T_e$  und  $n_e$  ist in Abbildung 3.8 die DEBYE-Länge graphisch dargestellt.

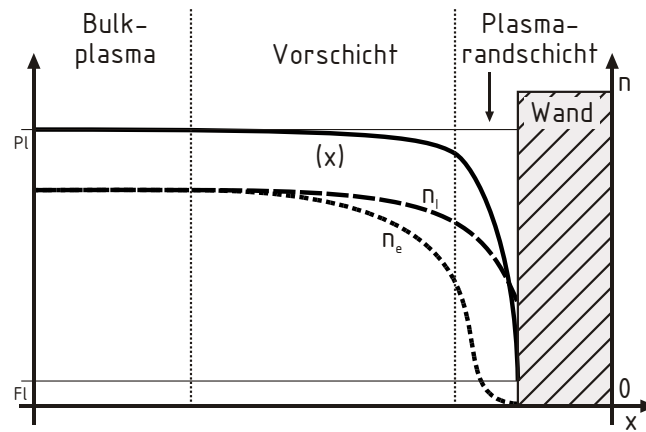
Wichtige Parameter zur Beschreibung eines Plasmas sind weiterhin der Ionisationsgrad  $\xi$  als Quotient aus der Ionendichte  $n_I$  bzw. Elektronendichte  $n_e$  und der Neutralteilchendichte  $n_N$  und der so genannte Plasmamparameter  $N_D$ . Dieser gibt die Anzahl der Elektronen in einem Kugelvolumen mit dem Radius  $\lambda_D$  an. Weiterhin sind hier die Elektronen- und die Ionentemperaturen  $T_e$  und  $T_I$  zu nennen. In Plasmen ist es nicht zwingend, dass sich die unterschiedlichen Teilchensorten im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.  $T_e$  und  $T_I$  können sich vielmehr um einige Größenordnungen unterscheiden. Die Teilchen einer Sorte wiederum können im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, so dass ihnen jeweils eine Temperatur zugeordnet werden kann.

Die Definition eines Plasmas gilt in ihrer Gesamtheit nur für ungestörte Bereiche. Befindet sich eine Fläche im Kontakt mit einem Plasma bildet sich an dieser eine





**Abb. 3.8:** Typische DEBYE-Längen in technischen Plasmen



**Abb. 3.9:** Schematische Darstellung des Potentials  $\Phi$  und der Teilchendichten  $n_i$  und  $n_e$  vor einer einem Plasma ausgesetzten Fläche. Eingetragen sind das sich ausbildende Floatingpotential  $\Phi_{Fl}$  und das Plasmapotential  $\Phi_{Pl}$ .

Randschicht aus. Die Ladungsneutralität und Feldfreiheit sind in ihr nicht mehr gegeben. In Abbildung 3.9 sind die Verläufe des Potentials  $\Phi$  und der Teilchendichten der Ionen  $n_I$  und Elektronen  $n_e$  vor einer solchen Fläche schematisch aufgetragen. Auf Grund des Massenunterschiedes und der daraus folgenden höheren Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den Ionen ist der anfängliche Teilchenfluss auf die Fläche elektronendominiert. Es entsteht ein gegenüber dem Plasmapotential  $\Phi_{Pl}$  negativeres Potential. Ein weiterer Elektronenfluss auf die Fläche wird durch dieses Potential behindert. Statt dessen werden Ionen auf die Fläche beschleunigt und gleichen in einem gewissen Maß das negative Potential wieder aus. Im Weiteren kommt es zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen Elektronen- und Ionenfluss dergestalt, dass die Fläche dauerhaft auf einem negativeren Potential gegenüber dem Plasmapotential verbleibt, so dass die Ströme der positiven und negativen Ladungsträger gleich sind. Das entstehende Potential wird Floatingpotential  $\Phi_{Fl}$  genannt. Die Plasmarandschicht besitzt eine Ausdehnung von wenigen DEBYE-Längen und wird von den Ionen meist stoßfrei durchquert. Dieser Schicht vorgelagert ist ein Bereich, der die Ionen durch ein schwaches elektrisches Feld in Richtung Wand beschleunigt. Diese so genannte *Vorschicht* besitzt eine Ausdehnung von mehreren zehn DEBYE-Längen und ist deswegen für die Ionen meist nicht stoßfrei zu durchqueren. Der Grund für die Ausbildung der Vorschicht wird in der Literatur unter dem Begriff BOHM-Kriterium diskutiert [20, S. 65][21, S. 191]. Dieses besagt, dass durch die Beschleunigung der Ionen in der Vorschicht diese in die Plasmarandschicht schon mit einer gegenüber ihrer thermischen Geschwindigkeit nach  $T_I$  erhöhten Geschwindigkeit  $u_I$  eintreten. Sie entspricht mindestens der Ionenschallgeschwindigkeit  $C_s = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_I}}$  und bewirkt, dass innerhalb der Plasmarandschicht auf Grund der dortigen Beschleunigung der Ionen keine derartige 'Verdünnung' der Ionendichte auftritt, dass lokal  $n_I < n_e$  gelten würde.

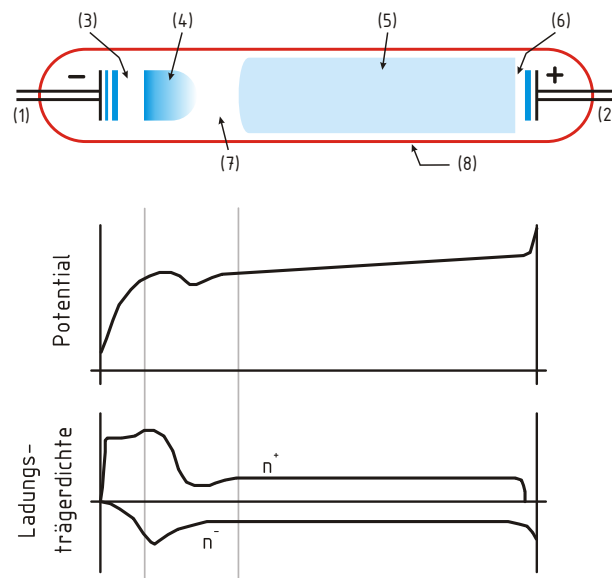
Praktische Bedeutung erlangt die Vorschicht bei der Berechnung von Plasmadichten ausgehend vom Ionensättigungsstrom. Nach Gleichung (3.1) ist  $n_I \propto 1/u_I$ . Es ergeben sich also für  $n_I$  kleinere Werte, da  $u_I$  nicht der thermischen Geschwindigkeit, sondern mindestens  $C_s$  entspricht.

### 3.3.2 Gasentladungen

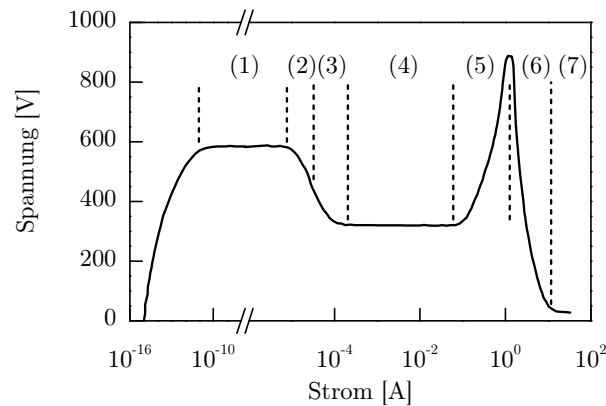
Wird in einer Gasatmosphäre zwischen zwei Elektroden ein elektrisches Potential bereitgestellt, kann es bei einem entsprechenden Druck zum Zünden einer Entladung kommen. Der Zusammenhang zwischen Zündspannung und Druck findet in den so genannten PASCHEN-Kurven<sup>7</sup> seinen Ausdruck. In Abbildung 3.10 ist schematisch eine Glimmentladung in einer evakuierten Entladungsröhre dargestellt. Die typischen Bereiche der Entladung sind eingetragen.

Wird die Wegstrecke der Entladung bei gleichbleibenden Bedingungen verkürzt, so verschwindet zuerst die positive Säule und anschließend der FARADAYSche Dunkel-

<sup>7</sup>Die PASCHEN-Kurven zeigen genau genommen die Abhängigkeit der Zündspannung vom Produkt aus Druck und Elektrodenabstand. Diese Abhängigkeit ist über einen großen Parameterbereich linear. (z.B. [22, S. 42])



**Abb. 3.10:** Schematische Darstellung einer Glimmentladung (nach [20, S. 79]) inkl. der Verläufe des elektrischen Potentials und der Teilchendichten der positiven ( $n^+$ ) und negativen ( $n^-$ ) Ladungsträger: (1) Kathode; (2) Anode; (3) Kathodenfall; (4) negatives Glimmlicht; (5) positive Säule; (6) Anodenfall; (7) FARADAYScher Dunkelraum; (8) evakuierte Entladungsröhre

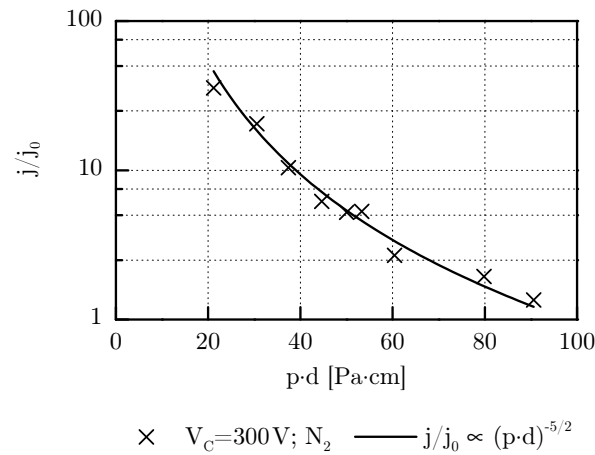


**Abb. 3.11:** Strom-Spannungs-Kennlinie einer Gasentladung (nach [23]): (1) TOWNSEND- bzw. Dunkelentladung; (2) Corona-Entladung; (3) subnormale Glimmentladung; (4) normale Glimmentladung; (5) anomale Glimmentladung; (6) Übergang Glimm- in Bogenentladung; (7) Bogenentladung

raum. Dabei ändern sich die Ausdehnungen des Kathoden- und Anodenfalls (Elektrodenfälle) und die Größe des negativen Glimmlichtes nicht. Erst wenn die Anode in den Bereich des negativen Glimmlichtes eintritt, erlischt die Entladung. Daraus folgt, dass zumindest die Elektrodenfälle und das negative Glimmlicht existenziell für eine Gasentladung sind.[20, S. 79][22, S. 5]

Aus der Literatur (z.B. [22, S. 52]) ist bekannt, dass die Entladung auf Grund von Ionisationen innerhalb des negativen Glimmlichtes aufrecht erhalten wird. Elektronen entstehen darüber hinaus auch an den Elektroden und den begrenzenden Wänden durch Sekundärelektronenemission.

In Abhängigkeit von der angelegten Spannung kann über einer Gasentladung ein entsprechender Strom fließen. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht eindeutig. Vielmehr kann man aus einem bestimmten Stromfluss auf eine entsprechende Spannung schließen. In Abbildung 3.11 ist ein solcher Zusammenhang dargestellt. Mit steigendem Stromfluss geht die Dunkelentladung (bzw. TOWNSEND-Entladung) in eine normale Glimmentladung über. Kathoden- und Anodenfall haben sich herausgebildet. Der Stromfluss ist raumladungsbegrenzt. Bei weiter steigendem Stromfluss ist eine starke Erhöhung der Spannung bemerkbar. Wird der Stromfluss noch weiter gesteigert, kommt es zum Zünden eines Bogens. Die Ladungsträgergeneration findet nicht mehr ausschließlich im Volumen statt. Vielmehr dominiert die thermische Elektronenemission der Kathode aufgrund der auf sie auftreffenden Ionen. Zwischen Kathode und Anode bildet sich ein bevorzugter Strompfad aus, der durch eine erhöhte Teilchentemperatur gekennzeichnet ist. Eine Raumladungsbegrenzung des Stromflusses findet nicht mehr statt.

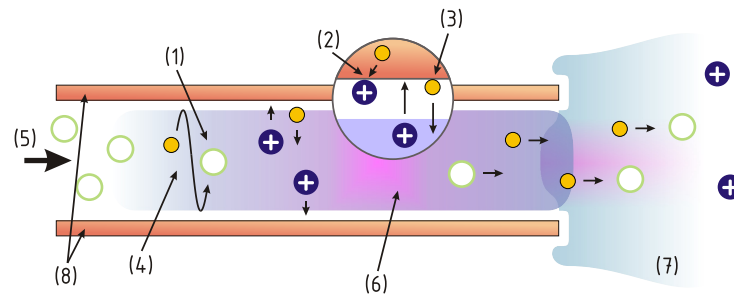


**Abb. 3.12:** Die Vervielfältigung der Stromdichte einer Glimmentladung, hervorgerufen durch den Hohlkathodeneffekt. Gezeigt ist die Abhängigkeit der normierten Stromdichte vom Produkt aus Druck  $p$  und Kathodenabstand  $d$  in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Kathodenfallspannung  $V_C$  von 300 V. (nach [26])

### 3.3.3 Hohlkathodeneffekt

Auf den Arbeiten von PASCHEN [24] und GUENTHERSCHULZE [25] aufbauend begann ab ca. 1923 die Erforschung von Glimmentladungen mit geteilten Kathodenflächen. Es wurde festgestellt, dass bei Annäherung der Kathodenflächen zueinander die Stromdichte der Entladung stark ansteigt. Die restlichen Entladungsparameter, insbesondere die Entladungsspannung verändern sich dabei nicht. Nähere Untersuchungen ergaben, dass sich der Anstieg der Stromdichte durch die Überlappung der negativen Glimmlichter (Abbildung 3.10 Pos. 4) der einzelnen Kathodenflächen ergibt. Zusammenfassende Arbeiten von Little et al. [26] zeigen eine Vervielfältigung der Stromdichte um mehrere Größenordnungen in Abhängigkeit vom Produkt des Druckes  $p$  und des Kathodenabstandes  $d$  nach Abbildung 3.12. In einem eingeschränkten Bereich (Abbildung 3.12: 20...90 Pa cm) von  $p \cdot d$  wurde der Zusammenhang  $j/j_0 \propto (p \cdot d)^{-5/2}$  mit der Ionenstromdichte  $j$  der Hohlkathode normiert auf die Ionenstromdichte  $j_0$  im Falle einer ebenen ungeteilten Kathode festgestellt.

Die geometrische Konfiguration einer Hohlkathodenanordnung ist sehr variabel. [27, Fig. 2] In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich eine zylindrische Hohlkathode benutzt. Hier liegt der Vorteil darin, dass die Kathode umlaufend geschlossen ist, es also zu keinen seitlichen Verlusten von Ladungsträgern kommt. In Abbildung 3.13 sind die Vorgänge innerhalb einer solchen Hohlkathode dargestellt. Sekundärelektronen, die durch Ionenbeschuss an der Kathode erzeugt werden, werden im Kathodenfall beschleunigt und ionisieren im inneren Plasma (Abbildung 3.13 Pos. 6) die auf einer Seite der Kathode eintretenden Atome des Arbeitsgases. Elektronen, die auf



**Abb. 3.13:** Schematische Darstellung der in einer Hohlkathode ablaufenden Prozesse: (1) Ionisation des einströmenden Arbeitsgases durch Elektronen; (2) Rekombination der Ionen an den Kathodenwänden; (3) thermische Emission von Elektronen aus den Kathodenwänden; (4) Oszillation der Elektronen auf Grund der gegenüberliegenden Kathodenfälle; (5) einströmendes Arbeitsgas; (6) Inneres Plasma mit Aktiver Zone; (7) Äußeres Plasma; (8) Kathodenwandung

Grund ihrer mittleren freien Weglänge nicht mit Neutralteilchen stoßen und diese dadurch ionisieren, durchlaufen den Plasmabereich und werden am gegenüberliegenden Kathodenfall reflektiert. Es kommt zu einer oszillierenden Bewegung der Elektronen (Abbildung 3.13 Pos. 4) [28]. Die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron ein Atom zu ionisieren steigt damit an und ist einer der Gründe für die erhöhte Stromdichte einer Hohlkathodenentladung. Wird eine Hohlkathodenentladung bei einem ausreichend hohen Strom betrieben, erfolgt ein Umschlagen in eine Bogenentladung nach Abbildung 3.11 Pos. 7. Die Generation von Ladungsträgern wird dann zusätzlich durch die thermische Emission von Elektronen aus der Kathodenwand gestützt.

### 3.3.4 Hohlkathodenbogenentladungen

Seit Mitte der 50er Jahre des 20. Jahrhunderts sind Hohlkathodenbogenentladungen Gegenstand von Untersuchungen bzw. werden sie seit Mitte der 60er Jahre auch für verschiedenste Zwecke genutzt. Neben der Erzeugung von Modellplasmen, die ihrerseits selbst wieder Gegenstand von Untersuchungen waren, werden Hohlkathodenbogenentladungen zum Schmelzen und zum Verdampfen genutzt. Auch die Erzeugung von Elektronenstrahlen und die Nutzung in der Raumfahrt als Ionentriebwerk bzw. als Neutralisator in einem Ionentriebwerk sind in der Literatur beschrieben. Weiterhin werden Beschichtungen durch Unterstützung einer Hohlkathodenbogenentladung plasmagestützt durchgeführt.[7; 9; 12; 27; 29–34]

#### Eigenschaften des inneren Plasmas

Die Prozesse innerhalb der Hohlkathode sind Gegenstand umfangreicher Untersuchungen. In Anlehnung an DELCROIX et al. [27] werden in dieser Arbeit Hohlka-

thodenbogenentladungen benutzt, die dem N-Regime (Normalregime) zuzuordnen sind. Das bedeutet, dass bei einem Kathodenstrom größer 10 A gearbeitet wird. Der Durchfluss des Arbeitsgases (Argon) beträgt einige zehn bis einhundert Standardkubikzentimeter. Die Entladung selber findet bei einem äußeren Druck kleiner 1 Pa statt. Gekennzeichnet ist das N-Regime durch einen 'heißen' Bereich innerhalb des Kathodenröhrchens, der so genannten *Aktiven Zone*. In dieser sind Plasmadichte und Kathodenwandtemperatur maximal. Innerhalb der Aktiven Zone erfolgt die Anbindung des Stromflusses durch das Plasma an die Kathode. Durch die Ausdehnung der Aktiven Zone bedingt, ergeben sich gegenüber normalen Bogenentladungen mit definiertem Fußpunkt geringere Stromdichten. Die Erosion der Kathodenfläche wird dadurch minimiert [35]. Die Position der Aktiven Zone verschiebt sich mit geringer werdendem Gasfluss in die Hohlkathode hinein. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der Entladungsspannung festzustellen [27; 36; 37].

### Eigenschaften des äußeren Plasmas

Für die direkte Anwendung von Hohlkathodenbogenentladungen ist die Kenntnis der Bedingungen des äußeren Plasmas (Abb. 3.13 Pos. 7) von größter Bedeutung. Untersuchungen dazu sind unter anderem in [7; 27; 38–40] zu finden.

Zusammenfassend sei angemerkt: Das äußere Plasma ist durch eine hohe Ladungsträgerdichte im Bereich  $10^{18} \dots 10^{20} \text{ m}^{-3}$  gekennzeichnet. Im kathodennahen Bereich können die Elektronen innerhalb des Plasmas mindestens in zwei Gruppen unterteilt werden. Zum einen existieren isotrop verteilte Elektronen mit einer MAXWELL-Verteilung ihrer Geschwindigkeit. Diesen kann eine Temperatur  $T_e$  von  $2 \dots 5 \text{ eV}$  zugeordnet werden. Darüber hinaus existieren höherenergetische Elektronen, die als Strahlelektronen gerichtet aus der Hohlkathode austreten. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  dieser Elektronen liegt in einem Bereich von 10 bis 20 eV. Auch höhere Energien größer 50 eV werden teilweise in der Literatur angegeben [39; 40]. Der Ursprung der höherenergetischen Elektronen wird in der Ausbildung einer Doppelschicht, bedingt durch die Druckverhältnisse innerhalb der Hohlkathode, gesehen. Diese Doppelschicht bewirkt einen Potentialsprung innerhalb des elektrischen Feldes, der Elektronen aus dem Kathodenraum heraus beschleunigt [41; 42]. Auf Grund der höheren Energie sollen diese Strahlelektronen in erheblichem Maße zur Gesamtzahl an Ionisationen im äußeren Plasma beitragen [11]. Dies kann jedoch nur für einen eingeschränkten Raumbereich unmittelbar vor der Hohlkathode gelten. Die folgenden Überlegungen seien dazu angeführt.

Da die Strahlelektronen axial gerichtet aus der Hohlkathode austreten und in Abwesenheit von Magnetfeldern ihre Bahn als linear angesehen werden kann, ist ihr radialer Einflussbereich begrenzt. Weiterhin wird ihre axiale Reichweite durch Stöße mit Atomen und vor allem durch COULOMB-Stöße eingeschränkt. Nach ANDERS [43, S. 54] berechnet sich die Zeit  $\tau_{th}$ , nach der ein schnelles einfach geladenes Teilchen  $t$  in einem Ensemble langsamer einfach geladener Teilchen  $f$  gleicher Masse thermalisiert

ist, also seine Geschwindigkeit der der anderen angepasst hat, mit

$$\tau_{th} = 4\pi\epsilon_0^2 \cdot \frac{u_t^3 \cdot m_t^2}{2q_0^4 \cdot n_f \cdot \ln \Lambda} \quad (3.13)$$

mit der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  und dem COULOMB-Logarithmus  $\ln \Lambda$ . Dabei ist  $\Lambda$  definiert als der Quotient aus der DEBYE-Länge und dem mittleren Stoßparameter für eine 90°-Ablenkung während eines COULOMB-Stoßes. Gleichung (3.13) gilt für den Einschuss von Elektronen der Geschwindigkeit  $u_t$  in ein Plasma, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen außer acht lässt. Aus Gleichung (3.13) folgt

$$\tau_{th} = K u_t^3 \quad \text{mit} \quad K = 4\pi\epsilon_0^2 \cdot \frac{m_t^2}{2q_0^4 \cdot n_f \cdot \ln \Lambda}. \quad (3.14)$$

Dann kann man mit  $u_t = d\lambda/d\tau$  und daraus  $\lambda = \int u_t d\tau$  schreiben

$$\lambda_{th} = K^{-1/3} \int_0^{\tau_{th}} \tau^{1/3} d\tau, \quad (3.15)$$

wobei  $\lambda_{th}$  die Wegstrecke ist, die das Elektron in  $\tau_{th}$  zurücklegt. Als Lösung für das Integral erhält man

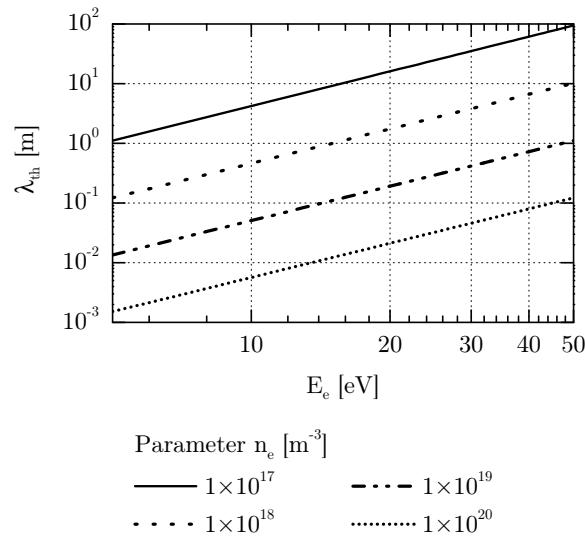
$$\lambda_{th} = \frac{3}{4} K^{-1/3} \cdot \tau_{th}^{4/3}, \quad (3.16)$$

wobei sich eine Integrationskonstante über die Nebenbedingung  $\lambda_{th}(0) = 0$  zu Null ergibt. Durch Ersetzen von  $K$  und Zusammenfassen erhält man abschließend

$$\lambda_{th} = \frac{3}{4} \tau_{th} \cdot u_t. \quad (3.17)$$

Für Elektronendichten innerhalb eines Plasmas von  $n_e = 10^{17} \dots 10^{20} \text{ m}^{-3}$  ist die Thermalisierungslänge schneller Elektronen, die in das Plasma eindringen, in Abbildung 3.14 in Abhängigkeit von der Energie der eingeschossenen Elektronen dargestellt. Für die typischerweise in Hohlkathodenbogenentladungen auftretenden Energien der Strahlelektronen (s.o.) ergibt sich  $\lambda_{th}$  in Größenordnungen einiger cm bis m in Abhängigkeit von der örtlichen Elektronendichte innerhalb des Plasmas. Wie von verschiedenen Autoren berichtet, zeigt die Elektronendichte des Plasmas in Abhängigkeit vom Abstand zur Kathodenöffnung ein exponentiell rasch abfallendes Verhalten mit sehr hohen Elektronendichten nahe der Kathode [27; 38; 44]. Das bedeutet, dass die Strahlelektronen nahe der Kathode rasch thermalisiert werden. Erreichen sie jedoch weiter entfernte Bereiche, vergrößert sich auch ihre Thermalisierungslänge und damit ihr Einflussgebiet. Für das sich an Wänden oder dem Substrat einstellende Floatingpotential haben nichtthermalisierte Strahlelektronen größere Bedeutung, da  $\Phi_{Fl}$  größere Werte annimmt, als dies durch die MAXWELL-verteilten Elektronen niedriger Energie der Fall wäre [11, S. 31ff][45]. Für Ionisationen durch Elektronenstoß wird der Einfluss der Strahlelektronen außerhalb des kathodennahen Bereichs als vernachlässigbar angesehen. Hier kann davon ausgegangen werden, dass zum einen die meisten Strahlelektronen schon im kathodennahen





**Abb. 3.14:** Berechnete Thermalisierungslängen schneller Elektronen innerhalb eines Plasmas in Abhängigkeit von der Energie der eingeschossenen Elektronen  $E_e$  und der Dichte der Plasmaelektronen  $n_e$ .

Bereich thermalisiert wurden bzw. auf Grund der dortigen hohen Gasteilchendichte ionisierten. Zum anderen ist im kathodenfernen Bereich ihre mittlere freie Weglänge für Elektronenstoßionisation<sup>8</sup> zu groß, als dass Stöße mit Neutralteilchen in nennenswertem Umfang stattfinden.

Verschiedene Autoren untersuchten und diskutierten die Abhängigkeiten der Elektronendichte und -temperatur vom Hohlkathodenstrom im reinen Argon-Plasma. Es zeigte sich dabei übereinstimmend ein linearer Anstieg beider Größen mit dem Strom [34; 38; 44; 46]. Die Messungen dazu fanden jeweils auf der Kathoden-Anoden-Achse statt. In einem axialen Abstand von nur wenigen 10 mm reduzierten sich die jeweiligen Messwerte um mehr als eine Größenordnung. Daraus kann abgeleitet werden, dass Ionisationen des Argon dicht an der Kathodenöffnung stattfinden und die Ionen dann in das Volumen driften. Ionisationen des Argon im Volumen sind von untergeordneter Bedeutung. Das Ionisationen nahe der Kathodenöffnung auftreten, kann mit der dortigen hohen Gasdichte und den vorhandenen Strahlelektronen aus dem Kathodeninneren begründet werden. So treten aus der Hohlkathode nach WUTZ[14, S. 102ff] die Gasteilchen in Form eines Strahles höherer Dichte aus, da das Aspektverhältnis zwischen Länge und Durchmesser der durchströmten Kathode sehr groß ist. Dieser Strahlcharakter verliert sich erst in einiger Entfernung von der Kathode

<sup>8</sup>Die Teilchendichten im Verdampfungsraum können nach Abbildung 3.5 mit einigen  $10^{18} \text{ m}^{-3}$  abgeschätzt werden. Nimmt man einen Stoßquerschnitt von  $10^{-15} \text{ cm}^2$  (Maximum für Aluminium) an, so ergibt sich die mittlere freie Weglänge für Elektronenstoßionisation zu Werten in der Größenordnung der Abmessungen des Verdampfungsraumes.

durch Kollision der Strahlgasteilchen mit Gasteilchen im Volumen und mit Einbauten und Wänden des Rezipienten. Die mittlere freie Weglänge der Strahlelektronen für einen Ionisationsvorgang hängt von der Gasdichte ab. Im Zusammenspiel dieser Größen bildet sich direkt vor der Hohlkathode eine Zone hoher Plasmadichte, d. h. hoher Elektronendichte aus. Erst in einiger Entfernung von der Kathode geht diese Zone in das Volumenplasma über, wie es von den erwähnten Autoren beschrieben wird.

### 3.3.5 Ionisationen

Als Ergänzung wird an dieser Stelle eingehender auf den Vorgang der Ionisation eingegangen. Ionisation bezeichnet den Vorgang, dass ein neutrales Atom bzw. ein schon ionisiertes Teilchen den Absolutwert seiner nach außen hin sichtbaren Ladung erhöht. Dieser Vorgang kann durch mehrere Ursachen ausgelöst werden. Zum einen können Teilchen durch Kollision mit anderen Teilchen ionisiert werden, zum anderen besteht die Möglichkeit einer Ionisation durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung. Darüber hinaus wird oft auch noch die thermische Ionisation genannt. Da es sich hierbei um Stoßprozesse handelt, die auf Grund der BROWNSchen Molekularbewegung stattfinden, kann man sie ebenfalls der Gruppe der durch Kollision initiierten Vorgänge zuordnen.

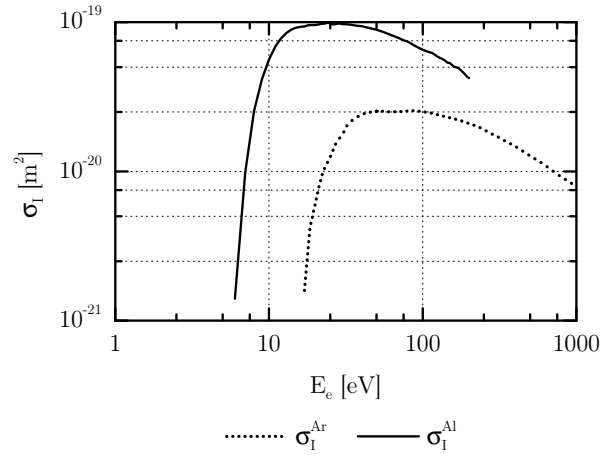
Die genannten Ursachen bedingen nicht zwangsläufig eine Ionisation. Vielmehr muss bei einem solchen Vorgang eine Energie auf das zu ionisierende Teilchen übertragen werden, die mindestens so groß ist, dass ein Elektron des Teilchens seine Bindung zu dem Teilchen verliert bzw. dass ein Elektron eine Bindung mit diesem Teilchen eingeht<sup>9</sup>. Der einfachste Fall der Ionisation besteht darin, dass ein nicht angeregtes Atom von einem Elektron in einem einzigen inelastischen Stoßprozess ionisiert wird und dabei das Elektron der äußersten Schale von diesem Atom losgelöst wird. Die Energie, die für diesen Vorgang notwendig ist, bezeichnet man als Ionisationsenergie. Mindestens genau diese Energie muss das stoßende Elektron besitzen um zu ionisieren. Unterhalb dieser Energie ist keine Ionisation möglich.<sup>10</sup>

In Abhängigkeit von ihrer Energie besitzen Elektronen eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit in einem Stoßprozess zu ionisieren. Die Energieabhängigkeit beruht dabei auf der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für einen solchen Vorgang.<sup>11</sup> In Abbildung 3.15 ist die Abhängigkeit des totalen Ionisationsquerschnitts

<sup>9</sup>Es sei darauf hingewiesen, dass hier nicht der Vorgang der Rekombination eines Ions mit einem Elektron zu einem Neutralteilchen gemeint ist. Vielmehr kann eine Ionisation auch durch Anlagerung eines Elektrons an ein Atom vonstatten gehen, wie dies z. B. bei der Bildung negativer Sauerstoffionen der Fall ist. Hier findet die Reaktion  $O + e^- \rightarrow O^-$  statt.

<sup>10</sup>Dies trifft aber nur auf den Fall des *nicht* angeregten Atoms zu. Durch einen Mehrfachstoß ist es sehr wohl möglich, dass Elektronen mit niedrigerer Energie ionisieren, wobei die Ionisationsenergie dann in diskreten Teilen durch mehrere Elektronen geliefert wird. Die Ionisation erfolgt dann über Anregungszustände, wobei den so genannten metastabilen Zuständen eine besondere Rolle zukommt. Im Weiteren wird auf diesen Mechanismus noch genauer eingegangen.

<sup>11</sup>Im Weiteren wird der Wirkungsquerschnitt je nachdem, welchem Prozess er zugeordnet werden kann, auch nach diesem benannt. Das bedeutet, dass der Wirkungsquerschnitt für eine Ionisation



**Abb. 3.15:** Totale Wirkungsquerschnitte für Elektronen-Stoß-Ionisation der Elemente Argon[47] und Aluminium[48], unterhalb der jeweiligen Ionisationsschwelle ist der Wirkungsquerschnitt gleich Null

für die Elemente Argon und Aluminium dargestellt. Neben einer sehr viel geringeren Ionisationsenergie ist der totale Ionisationsquerschnitt von Aluminium über dem angegebenen Bereich auch weitaus größer, was zum Beispiel eine bevorzugte Ionisation von Aluminium in einem Aluminium-Argon-Gemisch vermuten lässt.

Da die Elektronen in einem Plasma nicht monoenergetisch vorliegen, sondern ihre Energie statistisch verteilt ist, muss zur Betrachtung der Ionisation eines Elementes in einem Plasma diese Energieverteilung mit in Betracht gezogen werden. Die in dieser Arbeit behandelten Plasmen weisen in erster Näherung eine MAXWELL-Verteilung der Elektronenenergien auf (siehe dazu Abbildung 3.16).<sup>12</sup> Mit dieser bekannten Verteilungsfunktion  $F(E_e)$  kann ein mittlerer Ionisationsquerschnitt  $\langle \sigma_I \rangle$  berechnet werden, der alle möglichen Energien der Elektronen gewichtet nach ihrer Häufigkeit berücksichtigt. Es ist also

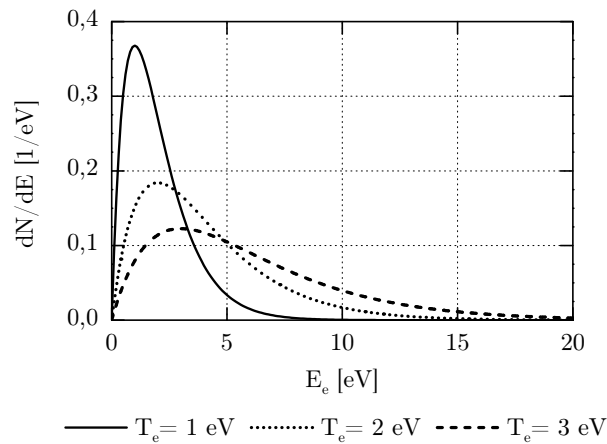
$$\langle \sigma_I \rangle = f(E_e) = \sigma_I(E_e) \cdot F(E_e). \quad (3.18)$$

Da sich der Verteilungsfunktion der Elektronenenergie jeweils eine eindeutige Temperatur zuweisen lässt, hat man durch (3.18) auch  $\langle \sigma_I \rangle$  bei genau dieser Temperatur

---

als *Ionisationsquerschnitt*, der Wirkungsquerschnitt für einen elastischen Stoß als *Stoßquerschnitt* etc. bezeichnet wird.

<sup>12</sup>Bei Plasmen, die mit einer Hohlkathodenbogenentladung erzeugt werden, können neben den MAXWELL-verteilten Elektronen auch höherenergetische Elektronen festgestellt werden, die in Form eines Strahles aus der Hohlkathode emittiert werden. Für die hier zu zeigende Herleitung wird auf die Betrachtung dieses Strahlanteils verzichtet, mehr dazu ist Kapitel 3.3.4 auf Seite 24 zu entnehmen.



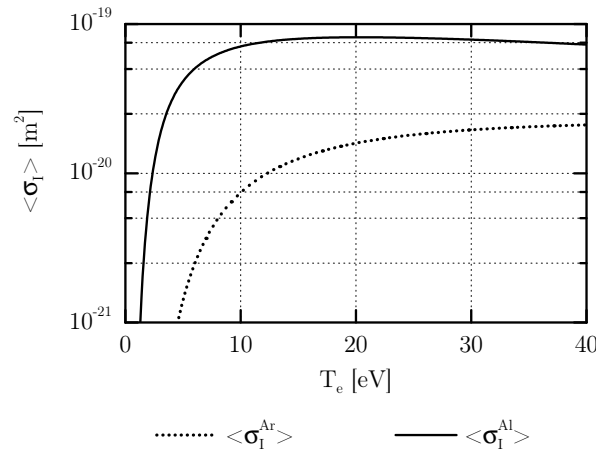
**Abb. 3.16:** Darstellung der Energieverteilungen nach MAXWELL für verschiedene Temperaturen; das jeweilige lokale Maximum der Kurven bestimmt die Temperatur der betrachteten Teilchen

bestimmt. Berechnet man jetzt  $\langle \sigma_I \rangle$  für verschiedene Temperaturen, erhält man die Temperaturabhängigkeit von  $\langle \sigma_I \rangle$ .

Für Elektronentemperaturen von  $0 \dots 40 \text{ eV}$  wurde diese Berechnung numerisch durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.17 für die Elemente Argon und Aluminium dargestellt. Zur Berechnung wurden die in Abbildung 3.15 dargestellten Ionisationsquerschnitte verwendet. Der mittlere Ionisationsquerschnitt für Aluminium ist für den dargestellten Bereich stets größer als der von Argon, zu großen Elektronentemperaturen hin erkennt man ein Absinken von  $\langle \sigma_I^{Al} \rangle$ , das auf den mit steigender Elektronenenergie absinkenden Ionisationsquerschnitt zurückzuführen ist. Für  $\langle \sigma_I^{Ar} \rangle$  ist dieses Verhalten nicht erkennbar. Zu erwarten ist dies erst bei noch höheren Elektronentemperaturen, da sich eine Abnahme des Ionisationsquerschnittes für Argon auch erst bei höheren Elektronenenergien zeigt.

### Ionisationen in einer Gas-Dampf-Atmosphäre

Durch Elektronenstoß kann neben Ionisationen auch eine Anregung von Atomen, d.h. eine Anhebung von Elektronen auf höhere Energieniveaus hervorgerufen werden. Diese Anregungszustände sind in der Regel nicht stabil. Die Atome kehren innerhalb kürzester Zeit ( $t \approx 10^{-9} \text{ s}$ ) unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung wieder in ihren Grundzustand zurück. Aus quantenphysikalischen Gründen gibt es jedoch Zustände, deren selbsttätiger Übergang in den Grundzustand nur sehr unwahrscheinlich ist, d.h. deren Lebensdauer ist sehr groß ( $t > 1,3 \text{ s}$  für  $\text{Ar}^*$  [49, S. 58]). Man bezeichnet diese angeregten Zustände als *metastabil*. Wie schon im vorigen Kapitel angedeutet, können Ionisationen von Atomen durch Elektronen auch über solche metastabilen Zustände erfolgen. Dabei wird bei einem ersten Stoß das



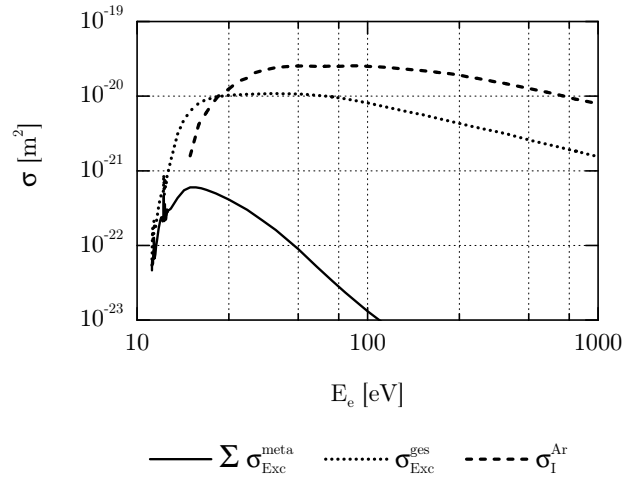
**Abb. 3.17:** Darstellung des mittleren Ionisationsquerschnitts als Funktion der Elektronentemperatur für die Ionisation durch Elektronenstoß von Argon und Aluminium

Atom angeregt. In einem weiteren Stoßprozess mit einem Elektron kann das Atom ionisiert werden, obwohl keines der Elektronen eine Energie liefert, die eine direkte Ionisation aus dem Grundzustand ermöglichen würde.

In einer Gas-Dampf-Atmosphäre können metastabile Atome darüber hinaus eine weitere Ionisationsquelle darstellen. Stößt ein angeregtes Atom der Spezies A ein Atom der Spezies B und übersteigt dabei die Energie des Anregungszustandes von A die Ionisationsenergie von B, kann A seinen metastabilen Zustand verlassen. Die freiwerdende Energie sorgt dabei für eine Ionisation von B. Schematisch läuft folgende Reaktion ab:



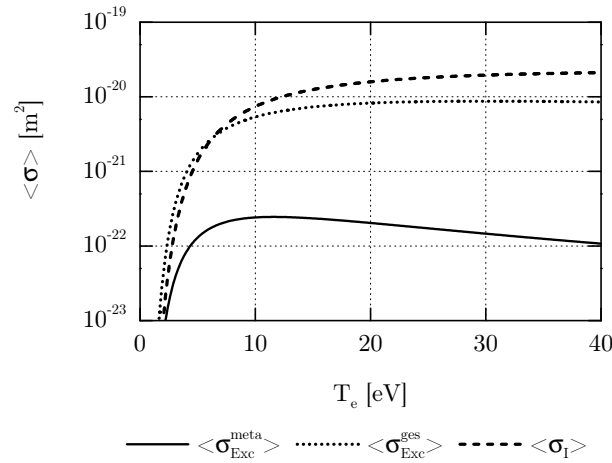
Dieser Vorgang wird PENNING-Ionisation genannt. Es handelt sich dabei um einen Stoß zwischen neutralen Atomen. In erster Näherung kann deswegen der Wirkungsquerschnitt für einen elastischen Stoß in einer Größenordnung von  $10^{-19} \text{ m}^2$  angenommen werden. Dies wird durch Untersuchungen zu Penning-Ionisationen von Zn und Cd durch metastabile Atome der Edelgase He, Ne, Ar und Kr gestützt, die von RISEBERG et al. durchgeführt wurden [50]. Gegenüber einer Ionisation durch Elektronenstoß besitzen PENNING-Ionisationen also einen um eine Größenordnung größeren Wirkungsquerschnitt. Sie können somit bei einer hohen Dichte metastabiler Atome einen bedeutenden Einfluss auf die Anzahl stattfindender Ionisationen haben. Von BOGAERTS et al. konnte dies anhand von Simulationsrechnungen für die Ionisation von Kupfer in einer Argon-Glimmentladung gezeigt werden [51]. Mit einem dreidimensionalen Modell der Entladung bei einem Druck von 75 Pa ergab sich ein relativer Anteil der Penning-Ionisation bei der Ionisation von Kupfer von 59 %. Interessanterweise hatte mit 4 % die Ionisation von Kupfer durch Elektronenstoß einen vergleichsweise geringen Anteil. Bedeutsamer war der asymmetrische



**Abb. 3.18:** Darstellung des Anregungsquerschnittes von Argon als Funktion der Elektronenenergie: Ergänzend ist  $\sigma_I$  aus Abbildung 3.15 für Argon mit eingetragen.

Ladungstransfer mit 37 %. Für Drücke unterhalb von 50 Pa sind diese Berechnungen bisher nicht durchgeführt worden, jedoch wird vermutet, dass PENNING-Ionisationen mit sinkendem Druck den hauptsächlichen Ionisationsmechanismus darstellen. Der asymmetrische Ladungstransfer (s. u.) verliert dann an Bedeutung, da mit sinkendem Druck die Teilchendichte der Argonionen gegenüber der Teilchendichte der metastabilen Argonatome absinken soll [52]. Begründet wird dies mit der Verringerung von Verlustprozessen der metastabilen Atome, so verringert sich z. B. bei niedrigerem Druck die Stoßrate der Elektronen mit den Atomen. Stufenionisationen über metastabile Zustände, die einen Verlust an metastabilen Atomen darstellen, werden damit unwahrscheinlicher.

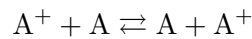
HAYASHI hat in [53] umfassend die Wirkungsquerschnitte von Argon für verschiedene durch Elektronenstoß hervorgerufene Prozesse zusammengestellt. Daraus wurde die Summe der Wirkungsquerschnitte für die Anregung der beiden metastabilen Zustände  $\sum \sigma_{Exc}^{meta}$  und die Summe aller angeregten Zustände  $\sigma_{Exc}^{ges}$  entnommen (siehe Abbildung 3.18). In Anlehnung an die Vorgehensweise zur Bestimmung des mittleren Ionisationsquerschnittes in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur wurden die jeweiligen mittleren Wirkungsquerschnitte  $\langle \sigma_{Exc}^{meta} \rangle$  bzw.  $\langle \sigma_{Exc}^{ges} \rangle$  berechnet und in Abbildung 3.19 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Wirkungsquerschnitt für einen anregenden Stoß der Größe nach im Bereich des Ionisationsquerschnittes liegt bzw. für Elektronentemperaturen kleiner 6 eV sogar größere Werte annehmen kann. Der Wirkungsquerschnitt für eine Anregung des metastabilen Zustandes durch Elektronenstoß  $\langle \sigma_{Exc}^{meta} \rangle$  für Argon ist für Elektronentemperaturen kleiner 10 eV um ca. eine Größenordnung kleiner als der für die betreffende Ionisation. Für höhere Elektronentemperaturen unterscheiden sich die Wirkungsquerschnitte um bis zu zwei



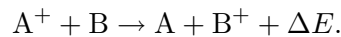
**Abb. 3.19:** Darstellung des mittleren Stoßquerschnittes als Funktion der Elektronentemperatur für Anregung durch Elektronenstoß von Argon: Ergänzend ist  $\langle \sigma_I \rangle$  aus Abbildung 3.17 für Argon mit eingetragen.

Größenordnungen. Siehe dazu auch [20, S. 32, Fig. 2-11] und [36; 54]. Für Elektronentemperaturen, wie sie z.B. in Hohlkathodenplasmen beobachtet werden, kann die Teilchendichte metastabiler Argonatome mit 10 % der Dichte von Argonionen abgeschätzt werden. Ohne einen größeren Fehler zu machen, kann die Dichte der Elektronen mit der Dichte der Argonionen gleichgesetzt werden. Dies folgt aus der Quasineutralität des Plasmas. Da der Wirkungsquerschnitt für PENNING-Ionisationen ca. eine Größenordnung größer als der Wirkungsquerschnitt für Elektronenstoßionisation ist (s.o.), ergibt sich insgesamt ein vergleichbarer Anteil an Ionisationen durch Elektronenstoß und durch Stoß mit einem metastabilen Atom. Für ein Argon-Aluminium-Plasma, wie es in dieser Arbeit behandelt wird, ist der Mechanismus der PENNING-Ionisation neben der Elektronenstoßionisation deswegen ein wichtiger Prozess zur Ionisation der Aluminiumteilchen.

Als weiterer Ionisationsprozess wurde der asymmetrische Ladungstransfer bereits genannt. Bei diesem überträgt ein Ion bei einem Stoß seine Ladung auf den Stoßpartner. Man unterscheidet dabei den so genannten symmetrischen bzw. resonanten und den asymmetrischen Ladungstransfer. Ersterer vollzieht sich zwischen gleichartigen Teilchen nach dem Schema



und ist ein sehr effektiver Mechanismus mit einem großen Wirkungsquerschnitt. Letzterer geschieht zwischen Teilchen unterschiedlicher Art schematisch nach



Der Wirkungsquerschnitt ist dabei von der Größe  $\Delta E$  abhängig, die angibt, ob die

Ionisationsenergie des stoßenden Teilchens ein energetisches Equivalent beim Stoßpartner besitzt. Da es sich beim asymmetrischen Ladungstransfer um einen Zweierstoß handelt, müssen die Stoßpartner die frei werdende Energie aufnehmen. Für kleine  $\Delta E$  ist dies unter Umständen denkbar über die elektronische Anregung der Teilchen. Für große  $\Delta E$  hingegen ist dies sehr unwahrscheinlich. Das bedeutet, dass ein asymmetrischer Ladungstransfer dann wahrscheinlich ist, wenn der Stoßpartner als Ion ein Energieniveau nahe der Ionisationsenergie des stoßenden Teilchens besitzt. Je größer der Unterschied zwischen den Niveaus ist, umso größer wird  $\Delta E$  und umso kleiner wird der Wirkungsquerschnitt und damit die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess [55]. Für einen asymmetrischen Ladungstransfer zwischen Argonionen im Grundzustand und Aluminium besitzt Aluminium als angeregtes Ion ein Energieniveau bei ca. 10,6 eV [56]. Es ergibt sich eine Differenz von ca. 0,8 eV. Im Vergleich zu in der Literatur zu findenden Paarungen ( $\text{He}^+ - \text{Zn}$ : 0,3 eV;  $\text{Ar}^+ - \text{Cu}$ : 0,2 eV)[55] ist diese Differenz größer. Der Wirkungsquerschnitt ist demnach kleiner als bei den erwähnten Paarungen.

Bestätigt wird dies durch eine Arbeit von WAGATSUMA[57] zur optischen Emission eines Argonplasmas, in dem Aluminiumteilchen durch Sputterprozesse vorhanden waren. Das Emissionsspektrum des Plasmas zeigte keine relevanten Intensitäten angeregter Al-Ionen-Linien, die auf Ladungstransferprozesse schließen lassen würden. Durch geringe Beimischung von Helium bzw. Neon zum Plasmagas konnten diese Linien jedoch nachgewiesen werden. Dies wird verständlich, da für die Paarungen  $\text{He}^+ - \text{Al}$  bzw.  $\text{Ne}^+ - \text{Al}$   $\Delta E = 0,002 \text{ eV}$  bzw.  $0,006 \text{ eV}$  beträgt und damit Ladungstransferprozesse wahrscheinlich werden. Der asymmetrische Ladungstransfer als Mechanismus zur Ionisation von Aluminium im System  $\text{Ar}^+ - \text{Al}$  kann demnach vernachlässigt werden.

### Einfluss von Ionisationen auf Teilchenbewegungen

Im Falle eines neutralen Gases besitzen die Gasteilchen einen Wirkungsquerschnitt für elastische Stöße  $\sigma_{\text{elast}}$ , der in erster Näherung ihrem geometrischen Querschnitt entspricht. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  zwischen zwei Stößen verhält sich umgekehrt proportional zu diesem Stoßquerschnitt. Sie kann darüber hinaus auch durch

$$\lambda = \langle u_t \rangle \cdot \langle \tau \rangle \quad (3.19)$$

mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit  $\langle u_t \rangle$  und der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen  $\langle \tau \rangle$  berechnet werden, wobei  $\langle \tau \rangle = 1/\langle \nu \rangle$  mit der mittleren Stoßfrequenz  $\langle \nu \rangle$  ist.[43, S. 36] Für den Druckbereich der Vakuumbeschichtung ( $10^{-3} \dots 1 \text{ Pa}$ ) beträgt diese Stoßfrequenz der Teilchen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck einige zehn bis einige hundert Hertz.

Werden die Gasteilchen ionisiert, ändert sich jedoch der Stoßquerschnitt stark. Die geometrischen Abmessungen der Gasteilchen spielen keine wesentliche Rolle mehr, vielmehr müssen die elektrostatischen Felder zwischen den Teilchen in Betracht gezogen werden. Man spricht deswegen auch von COULOMB-Stößen. Für eine Punktladung ergibt sich für ein COULOMB-Feld theoretisch eine unendliche Reichweite.



In einem Plasma jedoch werden elektrische Felder durch das Kollektivverhalten von Elektronen und Ionen in ihrer Ausbreitung stark begrenzt. Innerhalb einer Abmessung von wenigen DEBYE-Längen fällt die Wirkung eines elektrischen Feldes einer Ladung auf andere Ladungen auf Null ab. Diese Abschirmung muss bei der Berechnung der elastischen Stöße von Ionen mit beachtet werden. Die Frequenz für derartige Stöße zwischen einfach geladenen Ionen  $\nu_{ii}$  berechnet sich nach

$$\nu_{ii} = K_\epsilon^2 \frac{4\sqrt{\pi} q_0^4 n_I \ln \Lambda}{3\sqrt{m_I} (k_B T_I)^{3/2}} \quad (3.20)$$

mit  $K_\epsilon = 1/4\pi\epsilon_0$ . [43, S. 51]

Berechnet man die Stoßfrequenzen nach (3.20) erhält man in Abhängigkeit von den beeinflussenden Größen ( $m_I = 40m_u$ ;  $T_I = 300 \text{ K}$ ;  $n_I = 1 \times 10^{16} \dots 1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) für  $\nu_{ii}$  Werte im Bereich von einigen hundert Kilohertz. Das bedeutet, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen sehr klein wird und die Ausbreitung nicht mehr als stoßfrei angesehen werden kann. Vielmehr wird die Ausbreitung der Ionen durch Diffusion bestimmt, da die Stöße zwischen den Ionen gegenüber Stößen an den Wandungen dominieren. Für die Verdampfung bedeutet dies weiterhin, dass die Verdampfungscharakteristik der ionisierten Teilchen sich einer radialsymmetrischen Verteilung annähert. Der Charakter einer bevorzugten Ausbreitungsrichtung entlang der Flächennormalen der Verdampfungsquelle geht dadurch verloren. Die Beschichtungsrate wird reduziert.

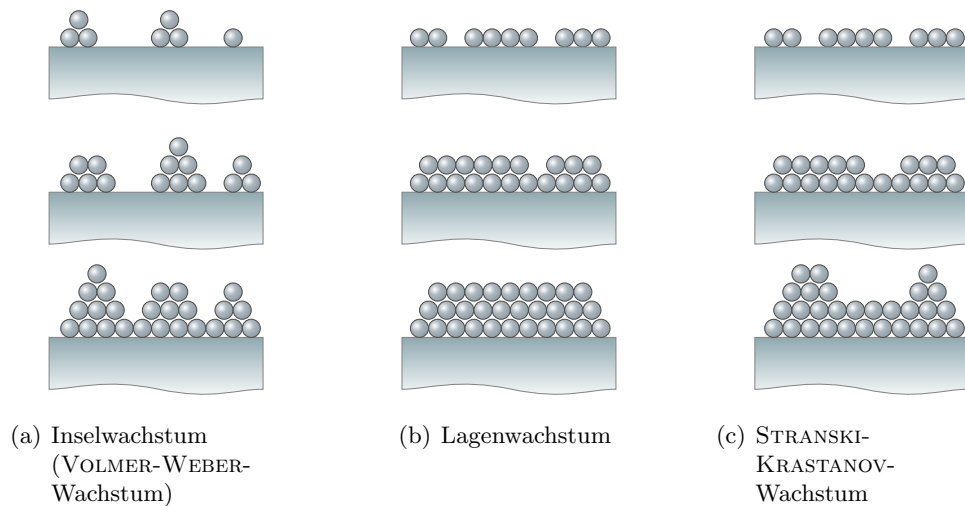
Solche Änderungen der Beschichtungsrate durch Plasmaprozesse sind auch schon von anderen Autoren beschrieben worden. SCHEFFEL zum Beispiel stellte eine Reduzierung der Beschichtungsrate um ca. 33% fest, die er unter anderem mit der Änderung der Dampfausbreitungscharakteristik begründete. [10, S. 82ff]

## 3.4 Schichtwachstum

In einem Vakuum hergestellte Schichten besitzen gegenüber dem so genannten Bulkmaterial, also dem Material, welches aus einer Schmelze entsteht, meist unterschiedliche Eigenschaften. Die Dichte des Schichtmaterials kann geringer sein, was auf eine Porosität der Schicht zurückzuführen ist. Die elektrischen und optischen Eigenschaften unterscheiden sich. Zum Beispiel ist die elektrische Leitfähigkeit einer Schicht meist geringer als diejenige des entsprechenden Bulkmaterials. Auch die höhere optische Absorption infolge einer höheren Defektdichte ist ein Merkmal im Vakuum abgeschiedener Schichten. Großen Einfluss auf die verschiedenen Eigenschaften hat das verwendete Vakuumbeschichtungsverfahren bzw. die dabei auftretenden Teilchenenergien und die Substrattemperatur.

### 3.4.1 Schichtwachstum bei Vakuumbeschichtungsverfahren

Gegenüber dem Wachstum eines Festkörpers aus einer Schmelze unterscheidet sich das Wachstum einer Schicht in einem Vakuumbeschichtungsverfahren dadurch, dass



**Abb. 3.20:** Übersicht der Modelle des Schichtwachstums nach [16, S. 197]

das Material nicht komplett vom Beginn des Prozesses an vorliegt, sondern in zeitlich voneinander getrennten 'Portionen' den Kondensationsort erreicht. Die Teilchen der Schicht gelangen nacheinander zum Substrat, auf dem die Kondensation stattfindet. Dabei kann es zu drei unterschiedlichen Arten der Schichtbildung kommen. Dies sind das sogenannte Inselwachstum oder VOLMER-WEBER-Wachstum, das Lagenwachstum und das STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum. In Abbildung 3.20 sind diese skizziert. Ihre Ausbildung wird von dem Verhältnis der Bindungskräfte der Schichtteilchen untereinander und der Bindungskraft der Schichtteilchen zum Substrat bestimmt. Überwiegt die Bindung der Teilchen untereinander, so wächst die Schicht dreidimensional an vorhandenen Keimen (Abbildung 3.20a). Ist jedoch die Bindung der Teilchen an das Substrat größer, ist ein zweidimensionales Wachstum zu beobachten, welches Monolage<sup>13</sup> um Monolage erfolgt (Abbildung 3.20b). Ein zweidimensionales Wachstum kann durch eine Störung auch in ein Inselwachstum umschlagen (Abbildung 3.20c). Diese Störungen können mannigfaltiger Natur sein, ein Beispiel ist der Abbau von Schichtspannungen während des Wachstums.[16, S. 195ff][15, S. 681ff]

Treffen die verdampften Teilchen auf dem Substrat auf, werden sie zuerst in Form lose gebundener Adatome angelagert. Durch ihre Energie bedingt, können sie sich auf dem Substrat lateral bewegen. Trifft ein Teilchen während dieser Bewegung auf ein anderes Adatom bzw. einen schon vorhandenen Keim, können sich Keime bilden bzw. kann sich das Teilchen an dem vorhandenen Keim anlagern und fest in die Schicht eingebaut werden. Der Prozess der Schichtbildung ist dabei stark von der Energie der Teilchen, aber auch von der Temperatur des Substrates abhängig. Den Zusammenhang zwischen der Substrattemperatur und der sich ausbilden-

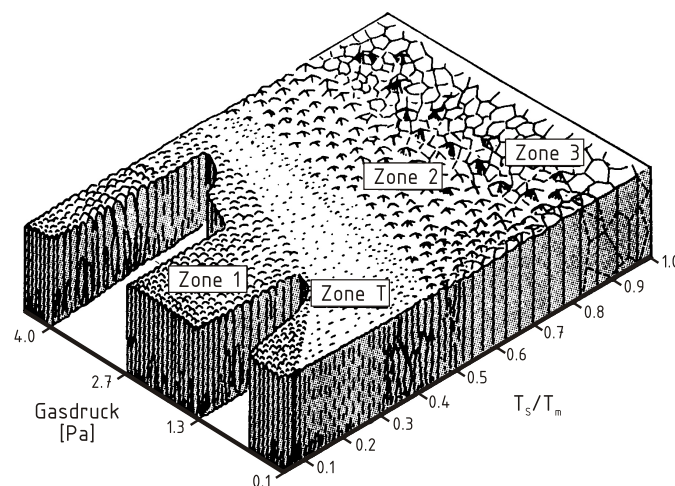
<sup>13</sup>Damit ist eine einatomig dicke Schicht gemeint.

den Schichtstruktur haben als erste MOVCHAN und DEMCHISHIN 1969 an dicken aufgedampften Metallschichten untersucht. Sie stellten dabei einen Zusammenhang zwischen der Struktur der Schicht und der Substrattemperatur  $T_S$  bezogen auf die Schmelztemperatur des Schichtmaterials  $T_m$  fest und leiteten daraus ein Strukturzonenmodell ab [58]. Dieses Modell wurde von THORNTON 1974 durch Untersuchungen an gesputterten Schichten um den Einfluss des Druckes während der Beschichtung erweitert. In Abbildung 3.21 ist dieses Modell mit den sich ausbildenden vier Zonen (Erläuterung siehe Abbildungstext Abb. 3.21) dargestellt. Allgemein erkennt man, dass sich mit einer Erhöhung des Druckes die Zonengrenzen zu höheren  $T_S/T_m$  und damit zu höheren Substrattemperaturen verschieben. Vergleichsweise defektarme und homogene Schichtstrukturen erhält man bei niedrigen Drücken und hohen Substrattemperaturen.

Insbesondere der Aspekt der höheren Substrattemperaturen schränkt jedoch die Substratauswahl ein. Kunststoffe können nur selten Temperaturen größer  $100^\circ\text{C}$  über einen längeren Zeitraum ohne Änderungen des polymeren Aufbaus überstehen. Für diese Substrate ist bei den meistens verwendeten Schichtmaterialien  $T_S/T_m$  sehr niedrig. Speziell in Folienbeschichtungsanlagen werden die Kunststoffe kurz vor und während der Beschichtung auf Temperaturen von ca.  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Infolge der schlechten Wärmeleitung erhöht sich während der Beschichtung die Temperatur der Folie. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die genannte Maximaltemperatur von ca.  $100^\circ\text{C}$  nicht überschritten wird, da ansonsten Schäden an der Folie erkennbar wären. Für eine Beschichtung mit Aluminium bedeutet dies für  $T_S/T_m = 253\dots 373\text{ K}/933\text{ K} \approx 0,27\dots 0,4$ . Es ist also eine poröse Schichtstruktur im Bereich der Zone 1 bzw. Zone T zu erwarten.

Unabhängig vom Einfluss der Substrattemperatur ist im Zusammenhang mit der Herstellung der Schichten durch eine Bedampfung mit Abschattungseffekten während der Schichtbildung zu rechnen. Da die Dampfteilchen vorrangig auf geradlinigem Weg von der Dampfquelle auf das Substrat gelangen, ist ihre Winkelverteilung klein. Bestehende Schichtstrukturen können somit mögliche Leerstellen innerhalb der Schicht verdecken, so dass Dampfteilchen diese nicht erreichen und dort auch nicht aufwachsen können. Aufgedampfte Schichten weisen deswegen eine gegenüber anderen Verfahren höhere Porosität auf.

Viele Metalle, unter anderem auch das in der Arbeit betrachtete Aluminium, weisen ein Inselwachstum auf. Für dieses ist in Abbildung 3.22 die Zunahme der Schichtdicke in ihren einzelnen Stadien dargestellt. Der Beginn eines jeden Schichtwachstums ist durch die Keimbildung gekennzeichnet. Diese Keime wachsen im weiteren Verlauf und bilden Inseln. Diese Inseln wachsen weiter, bis sie sich schließlich berühren und ein Netzwerk bilden. Man bezeichnet diesen signifikanten Punkt als *Perkolationsschwelle*. Mit weiterer Schichtdickenzunahme verschwinden die freien Flächen zwischen den Inseln, es bildet sich eine kontinuierliche Schicht [15, S. 682ff]. In Abhängigkeit vom Substrat und der Beschichtungstechnologie können sich die Schichtdicken der einzelnen Stadien verändern. Weiterhin spiegeln sich die Stadien der Schichtbildung in bestimmten Eigenschaften der Schicht wider. Für die spezifische Leitfähigkeit von Silberschichten stellte CHARTON in Abhängigkeit von der



**Abb. 3.21:** THORNTON-Diagramm nach [59] mit den folgenden Zonen:

Zone 1 besitzt eine poröse Struktur aus kegligen Kristalliten, die durch Defekte voneinander getrennt sind. In Zone 2 herrscht Stengelwachstum vor, die Struktur ist dichter als in Zone 1. Zone 3 spiegelt eine rekristallisierte Gefügestruktur wider. Zone T ist eine Übergangszone zwischen Zone 1 und 2 und besteht aus dicht gepackten nadeligen Körnern.

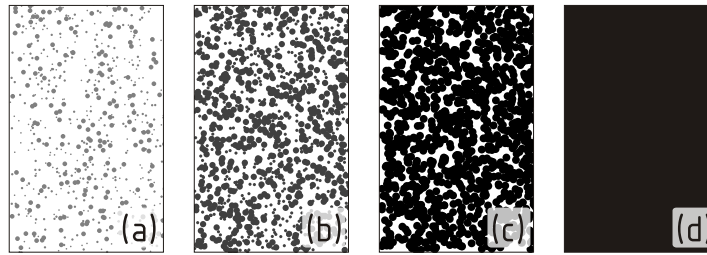
Schichtdicke markante Punkte fest, die durch REM-Untersuchungen den einzelnen Stadien des Schichtwachstums zugeordnet werden konnten [60]. UTZ zeigte, dass die optische Dichte, definiert als der negative dekadische Logarithmus der optischen Transmission, für Aluminium linear von der Schichtdicke abhängig ist [61]. Es ist darüber hinaus bekannt, dass die optische Absorption von Metallschichten an der Perkolationsschwelle ein Maximum aufweist. Zurückzuführen ist dies auf die maximale Anregung von Oberflächenplasmonen<sup>14</sup> durch das eingestrahlte Licht [62, S. 475ff].

### 3.4.2 Schichtwachstum unter Einfluss eines Teilchenbeschusses

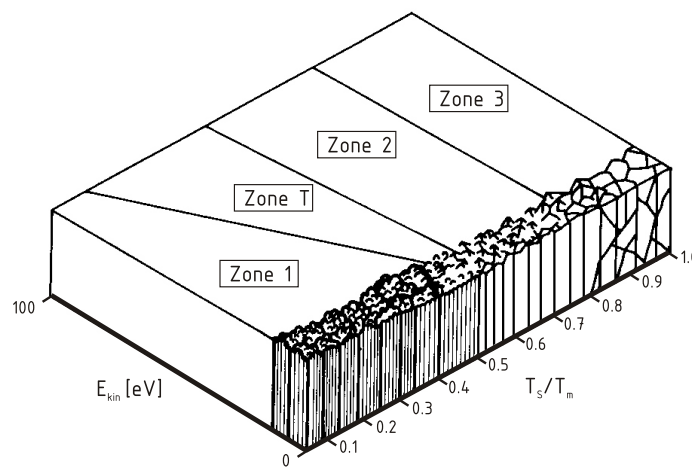
Neben der Substrattemperatur beeinflusst auch die Energie auftreffender Teilchen das Schichtwachstum. Untersuchungen dazu wurden von MESSIER et al. 1984 veröffentlicht. Ein Strukturzonenmodell wurde entworfen, welches die Einflüsse der Substrattemperatur und der Teilchenenergie widerspiegelt. In Abbildung 3.23 ist dieses Modell dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass sich die Grenze zwischen Zone 1 und Zone T mit steigenden Teilchenenergien zu kleineren Substrattemperaturen verschiebt.

Die Arbeit von YANG [64] zeigen anhand von Monte-Carlo-Simulationen einen starken Einfluss der Teilchenenergie beim Wachstum einer Ni-Schicht auf deren

<sup>14</sup>Plasmonen sind kollektive Elektronenschwingungen, die in mit einer 'endlichen' Anzahl von Elektronen besetzten, voneinander isolierten Bereichen, auftreten.



**Abb. 3.22:** Schematische Darstellung des Inselwachstums im atomaren Maßstab: Von (a) nach (d) nimmt die Schichtdicke zu. In (a) ist die Keimbildung dargestellt. Die entstandenen Keime wachsen (b) und bilden schließlich ein Netzwerk aus miteinander verbundenen Inseln (c). Man spricht hier von der *Perkolationsschwelle*. In (d) ist die Schicht geschlossen, das Substrat ist vollständig von Schichtmaterial bedeckt.



**Abb. 3.23:** Darstellung eines Strukturzonenmodells nach [63], das neben der Substrattemperatur die Energie ( $E_{kin}$ ) während des Schichtwachstums auftreffender Teilchen als Einflussgrößen enthält. Die Charakteristiken der Zonen sind Abbildung 3.21 zu entnehmen.

Struktur. Die Oberflächenrauheit nimmt dabei mit steigender Teilchenenergie bis zu einer Energie von 10...15 eV hin rasch ab. Eine weitere Steigerung der Energie bewirkt nur noch eine geringe Verringerung der Rauheit. Dieser Effekt ist besonders bei hohen Beschichtungsraten zu beobachten [64, S. 123ff].

Für relativ niedrige Ionenenergien von  $\leq 20$  eV variierten PETROV et al. die Anzahl der auf ein Substrat auftreffenden Ionen  $Z_I$  bezogen auf die auftreffende Zahl an Atomen  $Z_A$ . Sie stellten eine Änderung von einer offenen  $\langle 111 \rangle$  hin zu einer dichten  $\langle 002 \rangle$ -Struktur fest [2]. Änderungen der Kristallstruktur durch Teilchenbeschuss sind auch von weiteren Autoren beschrieben worden [65–67].

Änderungen der Kristallitgröße mit der Ionenenergie und Ionendosis konnten von TERRASI et al. nachgewiesen werden [3]. Zu höheren Ionendosen hin wurde bei Ionenenergien von 300 eV eine Verkleinerung der Kristallite festgestellt. Erklärt wird dieses Phänomen mit der Steigerung der Defektdichte auf der Substratoberfläche infolge des Ionenbeschusses. Dadurch wird die Keimdichte erhöht. Für das Wachstum jedes Keimes steht somit eine geringere Fläche zur Verfügung, so dass sich kleinere Kristallite und ein feineres Gefüge bilden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch einen Teilchenbeschuss Einfluss auf die Schichtbildung genommen werden kann. Mit Erhöhung der Teilchenenergie sind vor allem dichtere Strukturen bei niedrigen Substrattemperaturen beobachtet worden. Innerhalb des Strukturzonenmodells wurde eine Verschiebung in Richtung Zone 2 bzw. Zone 3 erreicht.

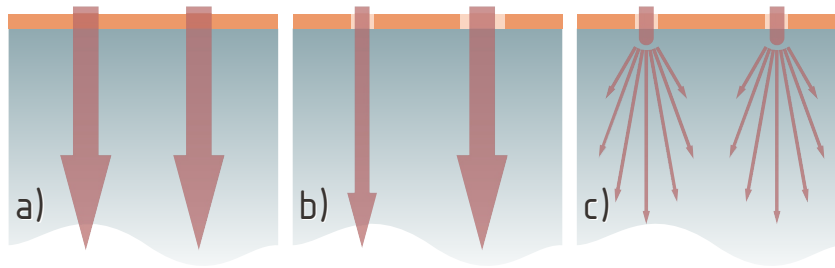
### 3.5 Permeation

Die Permeation bezeichnet den Vorgang des Stofftransportes durch ein Material hindurch. Dieser Transport setzt sich aus den Vorgängen der Sorption (Lösung) und der Diffusion des Stoffes im entsprechenden Material zusammen. Die Sorption ist dabei ein Maß für die Volumenaufnahme des gelösten Stoffes im Volumen des zu permeierenden Materials. Die Diffusion beschreibt die Geschwindigkeit, mit der der Stofftransport stattfindet. Die Permeation verändert sich sehr stark mit der Temperatur, da Sorption und Diffusion eine dementsprechende exponentielle Abhängigkeit zeigen. Für die Beurteilung der Einsatzfähigkeit von Folien, die eine Permeation verhindern sollen, sind deswegen genaue Kenntnisse der klimatischen Bedingungen am Einsatzort notwendig.

Zur Einschätzung der Permeation wird die Messgröße *Durchlässigkeit* herangezogen, die physikalisch der Permeabilität  $\Pi$  entspricht. In den entsprechenden DIN-Normen sind die Vorschriften für die Messung der Durchlässigkeit von Wasserdampf bzw. Sauerstoff festgelegt [68; 69]. Bezeichnet werden diese Größen mit  $WDD$  bzw.  $O_2D$ , ihre jeweiligen Einheiten sind  $\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$  bzw.  $\text{cm}^3 \text{m}^{-2}\text{d}^{-1} \text{bar}^{-1}$ . In der englischsprachigen Literatur ist meist von  $WVTR$ <sup>15</sup> bzw.  $OTR$ <sup>16</sup> die Rede. Aus der Durchlässigkeit kann der Permeationskoeffizient  $P$  durch Multiplikation mit der Materi-

<sup>15</sup>Water Vapour Transmission Rate

<sup>16</sup>Oxygen Transmission Rate



**Abb. 3.24:** Schematische Darstellung der Permeationsmodelle:

a) Elektrisches Modell; b) Bedeckungsmodell; c) Pinholemodell

aldicke (Diffusionsstrecke) berechnet werden. Da der Permeationskoeffizient damit von der Diffusionsstrecke unabhängig wird, stellt er für eine Permeationsbarriere eine Materialkonstante dar.

### 3.5.1 Permeationsmodelle

Wie aus der Literatur bekannt ist, kann die Permeation von Kunststofffolien durch eine Beschichtung sehr stark verringert werden [12; 61; 70; 71]. Auf Grund von Defekten innerhalb der aufgetragenen Schicht können Gase und Dämpfe jedoch weiter durch die beschichtete Folie permeieren, wenn auch in einem geringeren Umfang. Zur Permeation an beschichteten Kunststofffolien sind verschiedene Modelle entwickelt worden. Eine kurze Vorstellung dreier Modelle soll hier erfolgen. Es sind dies das Elektrische Modell, das Bedeckungsmodell und das Pinhole-Modell.

#### Elektrisches Modell

Das Elektrische Modell wird auch als *Modell der idealen Laminate* bezeichnet. Die einzelnen Schichten<sup>17</sup> werden dabei als vollkommen defektfreie Permeationsbarrieren betrachtet (siehe Abbildung 3.24a). Jede der Schichten besitzt eine gewisse Permeation  $P_i$ , die als Analogon zum Leitwert von elektrischen Widerständen aufgefasst wird. Die Gesamtpermeation  $P_{ges}$  des Substrat–Schicht–Systems bestimmt sich dann in Anlehnung an eine elektrische Reihenschaltung von Widerständen nach

$$\frac{1}{P_{ges}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{P_i}. \quad (3.21)$$

Mit diesem Modell sind Abschätzungen für die Permeation eines Gesamtsystems möglich, wenn die Permeationen einzelner Schichten bekannt sind bzw. vice versa.

<sup>17</sup>Neben der Beschichtung selber wird auch das Substrat als Schicht aufgefasst.

### Bedeckungsmodell

Ein mehr auf den Ursachen der Diffusion aufbauendes Modell ist das Bedeckungsmodell. Hier geht man von einer perfekten Diffusionsbarriere der aufgetragenen Schicht aus. Das bedeutet, dass die stattfindende Permeation an Defekten innerhalb der Schicht erfolgen muss. Die Permeation ist dabei direkt proportional zur Defektfläche und erfolgt innerhalb des Polymers eindimensional. In Abbildung 3.24b wird dieser Vorgang verdeutlicht. Die Defektanzahl und -größe kann mittels Lichtmikroskopie bestimmt werden.[61] Die Aussagen zur Permeation anhand der Defektdichte sind jedoch nur eine erste Näherung. Abweichungen davon wurden festgestellt. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen werden manche Defekte lichtmikroskopisch nicht erkannt bzw. ihr Flächenanteil wird falsch bestimmt. Zum anderen können sichtbare Defekte auch eine Schicht aus transparentem Material aufweisen, welches eine gute Permeationssperre darstellt.[72]

### Pinholemodell

Eine Erweiterung des Bedeckungsmodells wurde von PRINS und HERMANS dahingehend eingeführt, dass die Diffusion innerhalb des Polymers nach allen Richtungen hin erfolgt.[73] Die Defekte werden als kreisförmig angenommen. Ihre Größe kann durch einen mittleren Radius  $r_0$  beschrieben werden. Durch das Schichtmaterial hindurch findet analog zum Bedeckungsmodell keine Permeation statt. Zur Verdeutlichung sei auf Abbildung 3.24c verwiesen. Berechnungen von Beu et al.[74] und HANIKA[75] zeigen den großen Einfluss der zweidimensionalen Diffusion bei Mehrschichten, die zwischen zwei Schichten sehr niedriger Durchlässigkeit (z.B. Metallschichten) eine Schicht hoher Durchlässigkeit (Klebstoff) besitzen. Dieser Aufbau findet sich in Folien wieder, die für den Bereich der Kapselung von OLED<sup>18</sup>-Elementen eingesetzt werden. HANIKA konnte zeigen, dass für eine geringe Durchlässigkeit des gesamten Systems in Abhängigkeit von der Defektdichte eine maximale Schichtdicke der hochpermeablen Schicht nicht überschritten werden darf.

### 3.5.2 Permeationsmechanismen

Die Permeation an dünnen Metallschichten ist auf die Diffusion an Defekten zurückzuführen. Eine Diffusion direkt durch das Kristallgitter des Metalls scheidet als Ursache aus, da die dafür nötigen Temperaturen bei weitem nicht erreicht werden.[61; 76] Die Defekte kann man sich als kreisförmige Poren vorstellen. Dann kann je nach deren Durchmesser der Stofftransport in diesen Poren unterschiedlicher Art sein. Betrachtet man den Transport als Materieströmung, können anhand der Knudsenzahl  $Kn$  zwei Bereiche unterschieden werden. Die Knudsenzahl ist dabei definiert als der Quotient aus der mittleren freien Weglänge der betreffenden Teilchen und dem Durchmesser der Pore. Für  $Kn \ll 1$  liegt viskose Strömung vor. Die Teilchen

<sup>18</sup>Organic Light Emitting Display – Leuchtelemente, die auf leitfähigen, lichtemittierenden Polymeren basieren



wechselwirken vorrangig mit sich selbst. Für  $Kn \gg 1$  herrscht molekulare Strömung. Das bedeutet, dass die Teilchen auf Grund ihrer mittleren freien Weglänge vorrangig mit den Wänden des Defektes und nicht mit sich selbst wechselwirken. Unter Normalbedingungen ( $T = 273,15 \text{ K}$ ;  $p = 101325 \text{ Pa}$ ) berechnet sich die mittlere freie Weglänge für Gas- bzw. Dampfteilchen nach

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n_t \sigma_{\text{elast}}} \quad (3.22)$$

mit der Teilchendichte  $n_t$  und dem Wirkungsquerschnitt für den elastischen Stoß  $\sigma_{\text{elast}}$  zu ca. 66 nm. Das bedeutet, dass für Defekte mit einem Durchmesser größer als 100 nm viskose Strömung vorliegt, für Defekte mit  $d < 10 \text{ nm}$  herrscht molekulare Strömung. Wichtig ist diese Unterscheidung für die Temperaturabhängigkeit der Permeation. Für viskose Strömungen liegt eine exponentielle Abhängigkeit nach einer ARRHENIUS-Beziehung vor. Für molekulare Strömungen jedoch sollte eine  $\sqrt{T}$ -Abhängigkeit gegeben sein [61]. Liegt der Durchmesser der Pore in der Größenordnung der Porenlänge, ist es jedoch nicht sinnvoll, von Strömungsvorgängen als solchen zu sprechen. Die permeierten Stoffe würden in einem solchen Fall gleichermaßen mit der Gasatmosphäre wie auch mit sich selbst wechselwirken. Eine Strömung im eigentlichen Sinne sollte sich so nicht ausbilden. Die Länge der Poren kann in erster Näherung mit der Dicke der Metallschicht verglichen werden. Da in dieser Arbeit Metallschichten bis zu einer Dicke von ca. 100 nm betrachtet werden, ist von laminaren Strömungen innerhalb der Defekte nicht auszugehen. Vielmehr liegen entweder molekulare Strömungen für sehr kleine Defekte vor und bewirken eine  $\sqrt{T}$ -Abhängigkeit der Permeation des Systems Metallschicht–Polymersubstrat. Oder aber die Permeationseigenschaften des Substrates selber und deren Temperaturabhängigkeit sind bestimmend. Es sollte sich dann eine ARRHENIUS-Abhängigkeit zeigen.[77]

Neben den bisher genannten kann für die Permeation ein weiterer Mechanismus bedeutsam sein. Liegen Gase oder Dämpfe unterhalb ihrer kritischen Temperatur  $T_{\text{krit}}$  vor, besteht die Möglichkeit, dass diese in kleinen Poren weit unterhalb ihres Sättigungsdampfdruckes kondensieren. Man nennt diesen Vorgang Kapillarkondensation und nutzt ihn z.B. in der Vakuumtechnik bei Sorptionspumpen aus. Bei Sauerstoff mit  $T_{\text{krit}} = 154,6 \text{ K}$  [78; 79] tritt dieses Verhalten für hier relevante Temperaturen  $T \gtrsim 0^\circ\text{C}$  nicht auf. Für Wasser mit  $T_{\text{krit}} = 647,4 \text{ K}$  [80] kann dieser Mechanismus jedoch bedeutend sein. Da sich der Partialdruck, bei dem Kapillarkondensation eintritt, um so mehr verringert, je kleiner die Poren sind, können vor allem kleine Poren komplett mit flüssigem Wasser gefüllt sein. Dies sollte Auswirkungen auf die Permeation der Schicht haben, da der Anteil der Sorption an dieser sich signifikant ändern kann. Permeanten mit der 'Fähigkeit' zur Kapillarkondensation sollten empfindlicher auf Änderungen des mikrostrukturellen Aufbaus einer Permeationsbarrierschicht reagieren, als diejenigen, die nicht zur Kapillarkondensation fähig sind.

Die Permeation von Wasser bzw. Wasserdampf durch eine beschichtete Folie betreffend findet sich in der Literatur der Hinweis auf einen weiteren Permeations-

mechanismus. HENRY et al. konnten in [81] durch SIMS-Untersuchungen<sup>19</sup> zeigen, dass der Permeation von Wasser durch eine Aluminiumoxidschicht eine teilweise Dissoziation des Wassers vorausgeht. Eine nachfolgende Permeation von Wasserstoff durch die Schicht wurde vermutet. Eine Rekombination des Wasserstoffs mit Sauerstoff auf der anderen Seite der Folie würde den Permeationsprozess abschließen. Da Wasserstoff auf Grund seiner geringeren Molekülgröße viel leichter durch einen Stoff permeiert als Wasser, wäre dies eine Erklärung für die Schwierigkeit, die Wasserpermeation durch eine Permeationsbarriereschicht zu verhindern. In der vorliegenden Arbeit wird im Gegensatz zu der Arbeit von HENRY et al. die Permeation an Aluminiumschichten untersucht werden. Ob dieser Unterschied des Schichtmaterials einen Einfluss auf den beschriebenen Vorgang der Dissoziation hat, ist dem Autor nicht bekannt. Da Aluminium jedoch an der Oberfläche eine dünne Aluminiumoxidschicht ausbildet, könnte die Dissoziation von Wasser hier ebenfalls bedeutsam sein.

---

<sup>19</sup>SIMS - Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie: Mittels Ionenbeschuss werden die Probenoberflächen durch den Sputtereffekt abgetragen. Die abgestäubten Teilchen werden mittels Massenspektrometrie qualitativ und quantitativ analysiert. Der zeitliche Verlauf der Messwerte gibt Aufschluss über das relative räumliche Vorkommen der einzelnen Materialien in der Probe. Bei bekannten Sputterraten ist darüber hinaus eine Kalibrierung auf die geometrische Schichtdicke möglich. Das Ergebnis einer SIMS-Analyse ist ein materialspezifisches Querschnittsprofil der Probe.

# Kapitel 4

## Beschreibung der Versuchsanlagen

Die Versuche, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, wurden an verschiedenen Anlagen ausgeführt. Im Folgenden werden diese einzeln vorgestellt. Eine Zuordnung der durchgeführten Experimente zu den jeweiligen Anlagen ist in Tabelle 4.1 gegeben.

### 4.1 Folienbedampfungsanlage FOBA2

Die Beschichtung von Folie unter Vakuumbedingungen ist ein semi-kontinuierlicher Prozess, bei dem Folie von einer Rolle kommend an einer oder mehreren Beschichtungsstationen vorbeigeführt und anschließend auf einer zweiten Rolle aufgewickelt wird (siehe Abbildung 4.1). Die Länge der Folie kann mehrere zehntausend Meter betragen. Durch hohe Beschichtungsraten und damit einhergehend hohe Bandgeschwindigkeiten werden mit diesen so genannten Rolle-zu-Rolle-Verfahren hohe Produktivitäten erreicht.

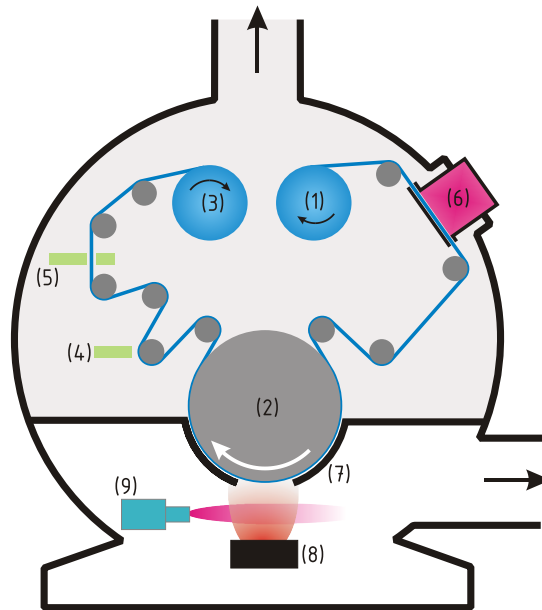
Für die Bedampfung der Folie in einem solchen Rolle-zu-Rolle-Verfahren stand die Anlage FOBA2 zur Verfügung (siehe Abbildung 4.3). Die technischen Parameter wie Verdampfungsrate und Bandgeschwindigkeit sind äquivalent zu Anlagen, wie sie in der Industrie zum Einsatz kommen. Das bedeutet, dass Erkenntnisse, die auf dieser Anlage gewonnen werden, mit nur geringen Modifikationen industriell verwendet werden können. Im Folgenden werden einzelne Komponenten der Anlage vorgestellt.

#### 4.1.1 Rezipient und Pumpstand

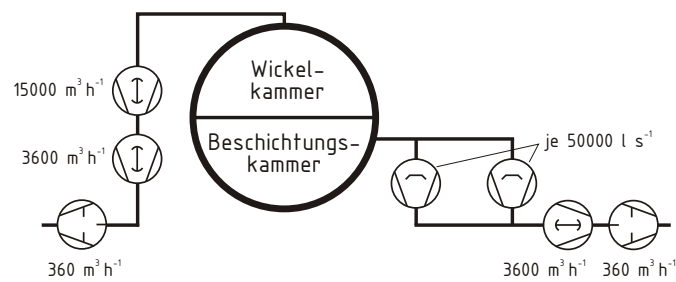
Der Rezipient in Verbindung mit dem Pumpstand stellt das eigentliche Vakuumsystem dar. In Abbildung 4.2 ist das System der Vakuumpumpen schematisch dargestellt. Die Vorpumpen stellen dabei den für den Betrieb der Diffusionspumpen nöti-

**Tab. 4.1:** Übersicht der verwendeten Anlagen und der darin durchgeführten Experimente

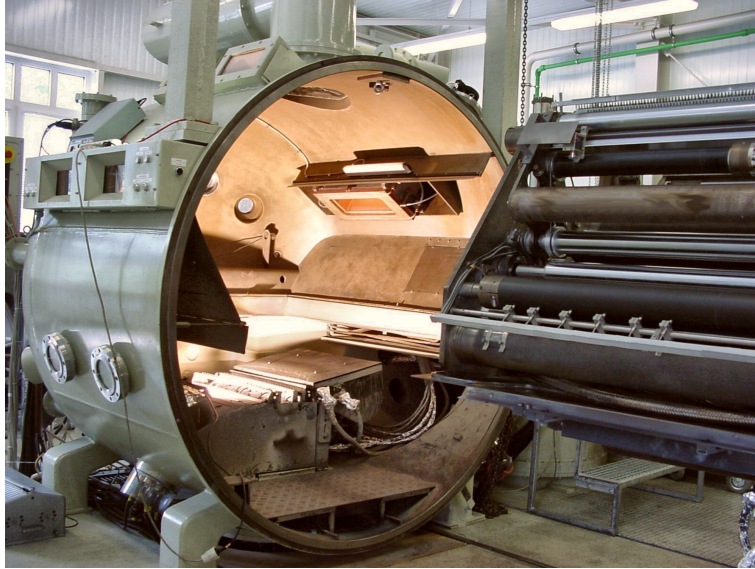
Anlage	Experiment
LB6	Bestimmung von Plasmakenngrößen
FOBA2	plasmagestützte Bedampfung von Kunststoffolie
coFlex®	Beschichtung von Kunststoffolie mittels Sputtern



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung der Bandbedampfungsanlage FOBA2: (1) Abwickel; (2) Kühlwalze; (3) Aufwickel; (4) optische Reflexionssensoren; (5) optische Transmissionsensoren; (6) Vorbehandlungsstation; (7) Kammertrennung mit Bedampfungsfenster; (8) Schiffchenverdampfer; (9) Hohlkathode als Plasmaerzeuger



**Abb. 4.2:** Schematische Darstellung des Pumpstandes der FOBA2 (nach [82])



**Abb. 4.3:** Bild der Folienbedampfungsanlage FOBA2: Im Vordergrund ist der herausge-fahrene Bandlaufwagen zu erkennen. Im Inneren der Anlage ist im unteren Bereich der Schiffchenverdampfer zu sehen.

gen Vorvakuumdruck sicher. Der in die Bereiche Wickelkammer und Beschichtungskammer unterteilte Rezipient wird durch das Pumpensystem abgepumpt. Dabei erzeugen die Diffusionspumpen in der Beschichtungskammer einen um ca. eine Größenordnung geringeren Druck als in der Wickelkammer ( $p_{Beschich} \approx 10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ Pa} < p_{Wickel} \approx 0,1 \text{ Pa}$ ). Die während des Umwickelprozesses von der Folie desorbierenden Gasmengen werden in der Wickelkammer von einer zusätzlichen Vorvakuumpumpe abgepumpt. Die Kammertrennung zwischen den beiden Kammern sorgt für eine Druckentkopplung, so dass die anfallende Gaslast in der Wickelkammer nicht auf die Beschichtungskammer übertragen wird.

#### 4.1.2 Verdampfereinheit

In der FOBA2 kommt ein Schiffchenverdampfer zum Einsatz. Sechs Keramikschi-fchen sind dazu nebeneinander in einem Abstand von 105 mm angeordnet. Jedem dieser Schiffchen ist ein regelbarer Drahtvorschub zugeordnet, der kontinuierlich von einer Drahtrolle das Verdampfungsgut auf das Schiffchen transportiert. Der Abstand der Verdampferschi-fchen zur Kühlwalze beträgt 175 mm. Die maximale Beschichtungsbreite von 500 mm ergibt sich aus der Anordnung der Verdampferschi-fchen und den Anforderungen an eine Gleichmäßigkeit der Schichtdicke quer zur Bandlaufrichtung mit Abweichungen kleiner 5 %.

Im Zusammenhang mit den Verdampferschi-fchen bilden die Plasmaquellen innerhalb der Anlagen eine funktionale Einheit. Die FOBA2 ist mit drei Hohlkathoden der in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Art ausgestattet. Diese sind auf der Aufwickelseite

installiert, d.h. die Kathodenöffnung zeigt in Richtung des Bandeinlaufes. Vertikal sind sie ungefähr auf halber Höhe zwischen Verdampferschiffchen und Kühlwalze positioniert.

#### 4.1.3 Bandlaufwerk

Das Bandlaufwerk ist für das Wickeln dünner Kunststoffolie konzipiert. Es können Folien einer Dicke von ca. 5...200  $\mu\text{m}$  gewickelt werden. Die Bandbreite sollte nicht kleiner als 400 mm sein und darf maximal 520 mm betragen. Da sich die Folie unter dem thermischen Einfluss der Beschichtung ausdehnt, würde sie den Kontakt zur Kühlwalze verlieren und geschädigt werden. Um dies zu verhindern, kann über das Bandlaufwerk die Folie mit einer Zugkraft beaufschlagt werden. Diese Kraft ist einstellbar von 70...250 N. Weiterhin lässt sich diese Kraft für den Wickelbereich der Beschichtung und den Aufwickelbereich getrennt einstellen, wobei die unterschiedlichen Bandzüge über eine gummierte Entkoppelwalze getrennt werden. Die maximale Entkoppelung beträgt ca. 50 N. Die maximale Bandgeschwindigkeit der Folie beträgt  $10 \text{ m s}^{-1}$ . Die minimale Bandgeschwindigkeit beträgt  $0,05 \text{ m s}^{-1}$ .

#### 4.1.4 Plasmaquellen

In der FOBA2 sind drei Hohlkathoden gleichen Typs als Plasmaquellen installiert. Sie befinden sich auf der Aufwickelseite in halber Höhe zwischen Verdampfer und Kühlwalze. Die verwendeten Hohlkathoden werden von der Firma VTD VAKUUM-TECHNIK DRESDEN GMBH hergestellt und vertrieben und sind unter maßgeblicher Beteiligung des FRAUNHOFER INSTITUTES FÜR ELEKTRONENSTRAHL- UND PLASMA-TECHNIK (FEP) entwickelt worden. Abbildung 4.4 zeigt eine solche Hohlkathode im geschlossenen und offenen Zustand. In Abbildung 4.5 ist die Hohlkathode in Funktion zu sehen.

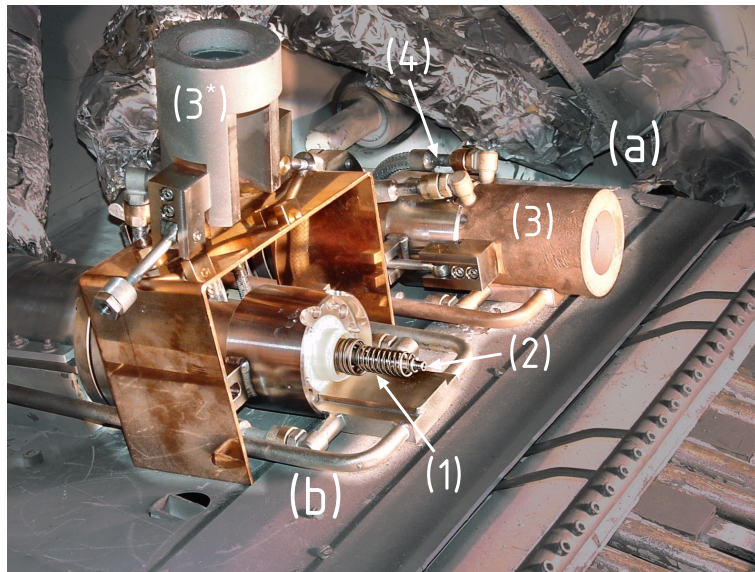
Die Gaszufuhr der Hohlkathoden erfolgt geregelt über sogenannte Massenflusskontroller<sup>1</sup>. Der Gasfluss wird dabei in Einheiten eines Standardkubikzentimeters<sup>2</sup> sccm angegeben.

Das Kathodenröhrchen der Hohlkathode besteht aus Molybdän mit einem Keramikeinsatz aus Lanthanhexaborit  $\text{LaB}_6$ . Dieser Einsatz befindet sich an der Kathodenöffnung und hat eine Länge von ca. 15 mm.

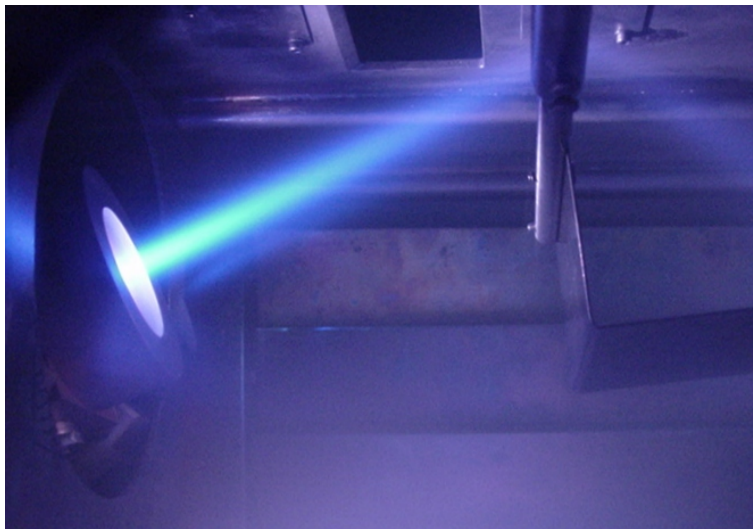
Zu jeder Hohlkathode gehören zwei getrennte Anoden: die Hilfsanode und die Betriebsanode. Die Hilfsanode ist ringförmig um das Kathodenröhrchen angeordnet und fest mit diesem verbunden. Der Einbauort der Betriebsanode ist dagegen innerhalb des Rezipienten frei wählbar. Für die Versuche in dieser Arbeit wurden die Betriebsanoden der Hohlkathoden zwischen den Verdampferschiffchen angebracht. Dadurch ist gewährleistet, dass der Stromfluss zwischen Kathode und Anode eine

<sup>1</sup>engl. mass flow controller

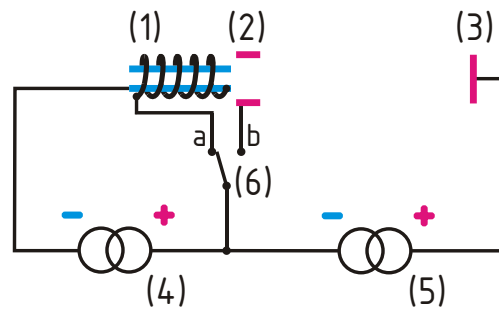
<sup>2</sup>Ein sccm entspricht einem Gasfluss von einem Kubikzentimeter pro Minute bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  und einem Druck von 101325 Pa. Die Umrechnung in die ebenfalls gebräuchliche Einheit  $\text{Pa L s}^{-1}$  erfolgt durch Multiplikation mit 1,68875. Ein Kubikzentimeter Gas unter Standardbedingungen enthält ca.  $2,687 \times 10^{19}$  Teilchen.



**Abb. 4.4:** Aufnahme einer industriellen Hohlkathode im geschlossenen (a) und offenen (b) Zustand mit den Komponenten: (1) Heizwendel; (2) Kathodenröhrchen; (3) wassergekühlte Hilfsanode; (3\*) abgenommene Hilfsanode; (4) Kühlwasseranschlüsse



**Abb. 4.5:** Die Hohlkathode in Funktion, betrieben in einer Argon-Atmosphäre

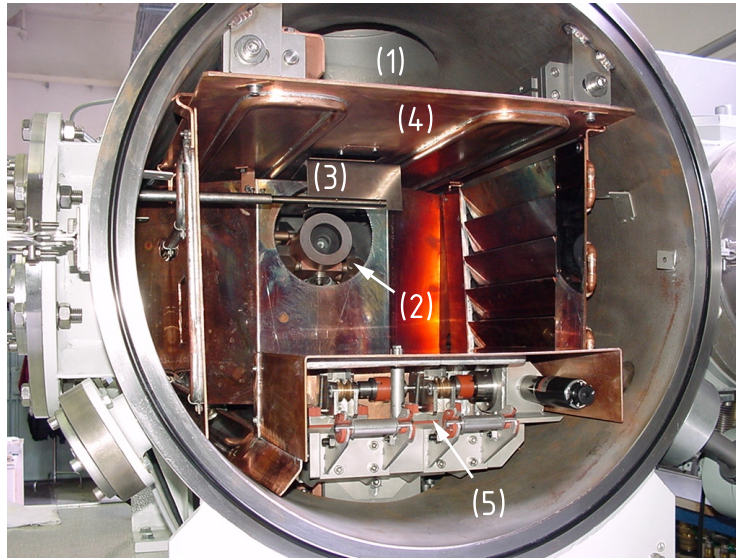


**Abb. 4.6:** Elektrische Schaltung des Hohlkathoden-Anoden-Kreises: (1) Hohlkathode; (2) Hilfsanode; (3) Betriebsanode; (4) Stromversorgung Hilfsanode; (5) Stromversorgung Betriebsanode; (6) Umschalter Heiz- und Plasmabetrieb (Stellung a bzw. b)

große Wegstrecke durch den Metalldampf zurücklegen muss. Die Möglichkeit zur Wechselwirkung der Elektronen mit dem Metalldampf soll dadurch erhöht werden. In Abbildung 4.6 ist die elektrische Schaltung des Hohlkathodensystems einschließlich der beiden Anoden schematisch dargestellt.

Während der Zündphase ist nur die Stromversorgung für die Hilfsanode aktiv. Der Umschalter (4.6, Pos. 6) befindet sich in der Stellung für den Heizbetrieb (Stellung a). Das Kathodenröhrchen wird durch den Stromfluss in der Heizwendel auf eine Temperatur geheizt, die eine ausreichende thermische Elektronenemission garantiert. Danach wird das Arbeitsgas durch das Kathodenröhrchen geleitet und auf den Plasmabetrieb umgeschaltet (4.6, Pos. 6, Stellung b). Die Stromversorgung der Hilfsanode wird dabei für die Einstellung des Gesamtstromes genutzt. Da dieser Gesamtstrom komplett durch die Hohlkathode fließt, wird im Weiteren vom Kathodenstrom  $I_K$  gesprochen. Die Stromversorgung der Betriebsanode erzwingt einen teilweisen Stromfluss über dem Betriebsanodenkreis. Der Betriebsanodenstrom wird mit  $I_B$  bezeichnet und muss aus technischen Gründen ca. 10...20 A unter dem Kathodenstrom eingestellt werden. Der Differenzstrom zwischen  $I_K$  und  $I_B$  fließt über der Hilfsanode. Da sich die Hohlkathode mit der Hilfsanode nicht im direkten Bereich der Verdampfung befindet, wird der Strompfad über dem Plasma zwischen Kathode und Hilfsanode durch die Verdampfung auch nicht beeinflusst. Nur der Strompfad über dem Plasma im Bereich der Verdampfung zwischen Kathode und Betriebsanode ist den wechselnden Bedingungen ausgesetzt. Der ständig aufrecht erhaltene Stromfluss über der Hilfsanode stabilisiert das gesamte System und macht es damit unabhängiger von wechselnden Bedingungen im Raum zwischen Kathode und Betriebsanode.



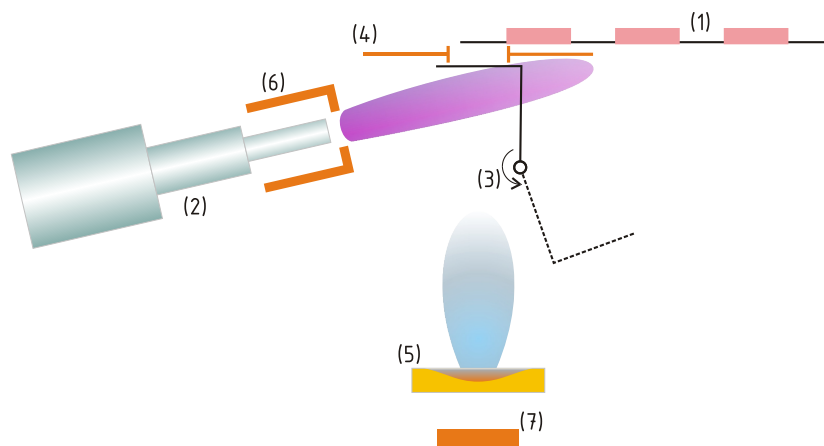


**Abb. 4.7:** Bild der Laborbedampfungsanlage LB6: (1) Position des Probentisches; (2) Hohlkathode; (3) Schwenkblende; (4) Trennblech mit Bedampfungsfenster; (5) Antriebe des Drahtvorschubes mit verdeckt dahinter angeordneten Verdampferschiffchen

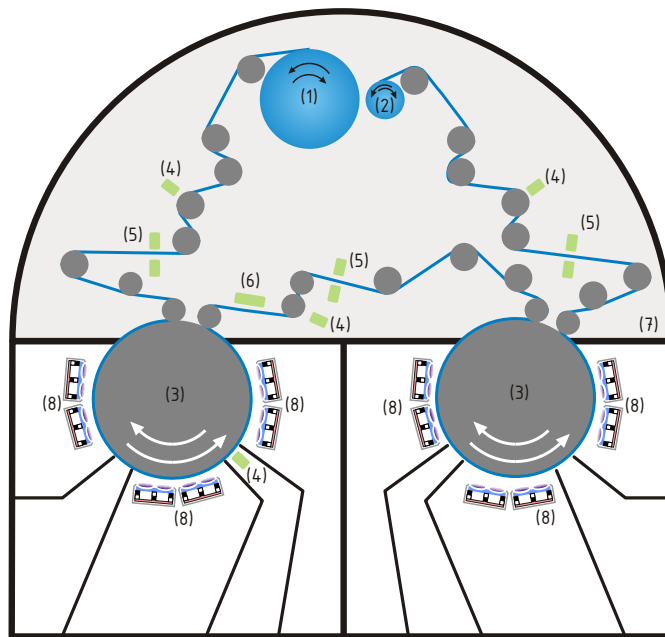
## 4.2 Laborbedampfungsanlage LB6

Neben der Bandbedampfungsanlage FOBA2 wurde für weitere Untersuchungen die Laborbedampfungsanlage LB6 genutzt (siehe Abbildung 4.7). Sie ist für die Versuche mit zwei Schiffchenverdampfern im Abstand von 120 mm ausgestattet worden. Eine Hohlkathode gleichen Typs wie in der FOBA2 dient als Plasmaquelle. Die Bedampfung erfolgt durch ein 104 mm breites und 46 mm langes Fenster. Über diesem kann eine Probe mittels eines fahrbaren Tisches positioniert und bei gleichmäßiger Geschwindigkeit ( $0,1 \text{ mm s}^{-1} \leq v_B \leq 40 \text{ mm s}^{-1}$ ) mit einer definierten Beschichtungsrate bedampft werden. In Abbildung 4.8 ist die Konfiguration der Anlage schematisch dargestellt.

Der Verdampfer-Substrat-Abstand beträgt an der LB6 ca. 340 mm. Dies ist ungefähr doppelt so viel wie bei der FOBA2. Das Vakuum wird über eine Vorpumpenkombination aus Drehschieber- und Rootspumpe mit zwei parallel geschalteten Turbomolekularpumpen erzeugt. Das Saugvermögen der Anlage beträgt mit ca.  $1100 \text{ L s}^{-1}$  nur rund 10% des Saugvermögens der FOBA2. Daraus resultieren Unterschiede im Rezipientendruck bei einem vorgegebenen Einlass des Arbeitsgases durch die Hohlkathode. Wie im Weiteren noch ausgeführt wird, unterscheiden sich auf Grund des größeren Verdampfer-Substrat-Abstandes und des geringeren Saugvermögens die Beschichtungsraten der beiden Bedampfungsanlagen insbesondere im Falle der plasmaunterstützten Prozessführung.



**Abb. 4.8:** Darstellung der Konfiguration der Anlage LB6: (1) Probentisch mit drei Probenpositionen; (2) Hohlkathode; (3) Schwenkblende; (4) Bedampfungsfenster; (5) Verdampferschiffchen; (6) Hilfsanode; (7) Betriebsanode



**Abb. 4.9:** Foliensputteranlage coFlex<sup>®</sup>: (1) und (2) Auf- und Abwickel, vertauschbar; (3) Kühlwalzen; (4) optische Reflexionssensoren; (5) optische Transmissionssensoren; (6) elektrische Widerstandsmessung; (7) Kammertrennung; (8) Doppelmagnetron

### 4.3 Foliensputteranlage coFlex<sup>®</sup>

Für einen Vergleich der aufgedampften Schichten mit gesputterten Schichten wurden Proben an der Sputteranlage coFlex<sup>®3</sup> hergestellt. Diese Anlage (siehe Abb. 4.9) arbeitet ebenfalls nach dem Rolle-zu-Rolle-Prinzip. Sie besitzt zwei Kühlwalzen mit jeweils 3 Sputterstationen. Diese Sputterstationen können mit Einzel- oder Doppelmagnetrons bestückt werden. Eine zentrale Vorpumpenkombination stellt das Betriebsvakuum für die an jeder Sputterkammer befindlichen Turbomolekularpumpen bereit. Die Sputterkammern sind über Zwischenkammern druckentkoppelt und werden separat gepumpt. Dadurch ist gewährleistet, dass in den verschiedenen Sputterkammern verschiedene Schichtmaterialien aufgebracht werden können, ohne dass sich die Prozesse gegenseitig beeinflussen.

<sup>3</sup>coFlex<sup>®</sup> ist ein eingetragenes Warenzeichen der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.



# Kapitel 5

## Untersuchungsmethoden

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung möglicher Einflüsse eines Plasmas während der Bedampfung auf die Eigenschaften einer dabei beschichteten Kunststoffolie. Dazu wird zum einen das Plasma näher charakterisiert werden. Zum anderen werden die Schichteigenschaften untersucht, wobei zwischen Eigenschaften unterschieden wird, die sich nur im Zusammenhang mit der Folie ergeben und Eigenschaften, die ausschließlich der Schicht zugeordnet werden können. In Tabelle 5.1 sind die angewendeten Untersuchungsmethoden aufgeführt und die daraus ableitbaren Größen dem betreffenden System zugeordnet.

### 5.1 Ionenstrommessung

Wird ein Körper einem Plasma ausgesetzt, stellt sich an dessen Oberfläche das Floatingpotential  $\Phi_{Fl}$  ein. Ein dauerhafter Ionenbeschuss ist die Folge. (Kap. 3.3.1, S. 18) Für eine Aussage zur Anzahl der auf dieser Fläche auftreffenden Ionen werden elektrisch leitfähige Sonden benutzt, die dem Plasma ausgesetzt werden. In Anlehnung an eine LANGMUIR-Sondenmessung [45; 83] beaufschlagt man diese Flächen mit einer ausreichend negativen Spannung, um auch die wenigen auf die Sonde auftreffenden Elektronen von dieser fernzuhalten und bestimmt so den reinen Ionenstrom auf die Sonde. Durch Division des ermittelten Stromes mit der Sondenfläche erhält man die Ionensättigungsstromdichte  $j_I^{Sat}$ .

### 5.2 Permeationsmessung

Für eine Beurteilung der Permeation von Gasen und Dämpfen durch das System Schicht–Folie wird die Durchlässigkeit als Messgröße herangezogen. Der Messvorgang für deren Bestimmung ist für Sauerstoff und Wasserdampf durch die Normen DIN 53380-3 bzw. DIN 53122-2 festgelegt. [68; 69]

Für die Wasserdampfdurchlässigkeit sind in der entsprechenden Norm bestimmte klimatische Bedingungen vorgeschrieben (siehe Tabelle 5.2). Im speziellen Fall der Permeation an dünnen Kunststofffolien sind die Klimabedingungen B oder D einzuhalten. Das Klima B simuliert dabei eine Permeation unter tropischen Bedingungen, Klima D entspricht den klimatischen Bedingungen gemäßiger Klimazonen. Letzteres wurde in dieser Arbeit ausschließlich verwendet.

**Tab. 5.1:** Zuordnung der angewendeten Untersuchungsmethoden

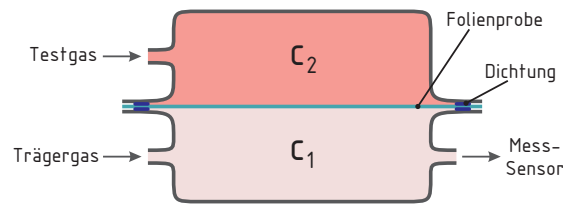
Zuordnung	Methode	ableitbare Größen
Plasma	Ionenstrommessung	Ionensättigungstromdichte
Schicht-Folie-System	Permeationsmessung	Durchlässigkeit
Schicht	Widerstandsmessung	Schichtwiderstand spezifische Leitfähigkeit
	Röntgenfluoreszenzanalyse	Schichtdicke
	Optische Messung der Transmission und Reflexion	Transmission Absorption Perkolationsschwelle
	Atomkraftmikroskopie	Rauheit Oberflächentopografie
	Rasterelektronenmikroskopie	Oberflächentopografie Schichtstruktur

**Tab. 5.2:** Klimatische Bedingungen für eine Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit aus [68] (In der Arbeit verwendete Bedingungen sind fettgedruckt!)

Klima	Temperatur °C	relative Feuchte %
A	$25 \pm 0,5$	$90 \pm 2$
B	$38 \pm 0,5$	$90 \pm 2$
C	$25 \pm 0,5$	$75 \pm 2$
<b>D</b>	<b><math>23 \pm 0,5</math></b>	<b><math>85 \pm 2</math></b>
E	$20 \pm 0,5$	$85 \pm 2$

**Tab. 5.3:** Kenndaten der zur Messung der Durchlässigkeit verwendeten Messgeräte

Messgerät	Messgröße	Messbereich	Messgenauigkeit
WDDG	$WDD$	$0,005 \dots 10 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$	2% des Messwertes, min. $\pm 0,005 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$
OX-TRAN 2/20 SM	$O_2D$	$0,05 \dots 200 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	$\pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$

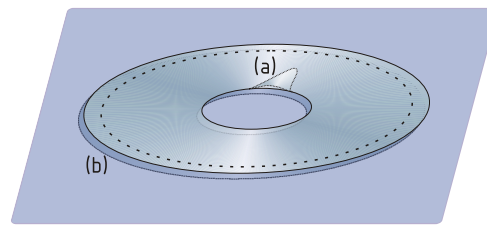


**Abb. 5.1:** Schnittbild einer Messzelle zur Bestimmung der Durchlässigkeit einer Folienprobe gegenüber Gasen bzw. Dämpfen

Für die Messung der Durchlässigkeit von Wasserdampf bzw. Sauerstoff wurde jeweils ein Trägergasverfahren benutzt. Schematisch ist in Abbildung 5.1 das Schnittbild einer Messzelle für die Messung der Durchlässigkeit einer Folienprobe dargestellt. Bei diesem wird oberhalb einer Probe definierter Größe ein bestimmter Partialdruck, d.h. eine bestimmte Konzentration  $c_2$  der permeierenden Substanz unter definierten klimatischen Bedingungen eingestellt. Unterhalb der Probe strömt ein Trägergas (meist  $N_2$ ), welches frei vom Permeanten ist, an der Probe vorbei. Durch die Probe hindurch permeierte Teilchen werden mit dem Trägergas zu einem entsprechenden Sensor geleitet, der eine Bestimmung der permeierten Menge bezogen auf die Zeit erlaubt.

Für die Messungen der Wasserdampfdurchlässigkeit  $WDD$  wurde ein Messgerät mit der Bezeichnung WDDG der Firma BRUGGER benutzt. Die Sauerstoffdurchlässigkeit  $O_2D$  wurde mit einem OX-TRAN 2/20 SM des Herstellers MOCON bestimmt. In Tabelle 5.3 sind die spezifischen Kenndaten der Messgeräte aufgelistet. Um Proben mit sehr großer Wasserdampfdurchlässigkeit messen zu können, wurde die effektive Probenfläche reduziert. Dazu wurde beidseits der jeweiligen Probe eine Aluminiumfolie aufgeklebt, die die Probenfläche auf 10 % der normalen Messfläche reduziert. Unter der Annahme, dass die Durchlässigkeit durch die Aluminiumfolie vernachlässigbar ist, kann der so gemessene Wert nachträglich mit 10 multipliziert werden, um die Durchlässigkeit der Probe zu berechnen. Mit dieser Methode kann die obere Messgrenze um eine Größenordnung angehoben werden, jedoch ergeben sich zusätzlich Fehlerquellen bei der Messung (siehe Abbildung 5.2). Sollte die Folie im Randbereich nicht komplett auf der Probe haften, vergrößert sich die eigentliche Messfläche um einen unbekannten Betrag. Weiterhin kann die eigentliche Messfläche kleiner als 10 % werden, falls die beidseitig aufgebrachte Klebefolie nicht deckungsgleich appliziert wird. Der zusätzliche Fehler durch das Abkleben wird mit 10 % abgeschätzt.

Da zur Messung der Durchlässigkeit ein zeitlich stabiler Zustand erreicht werden muss, werden insbesondere bei sehr geringen Messwerten, d. h. bei sehr guter Permeationsbarriere, lange Messzeiten von bis zu mehreren Tagen für ein verlässliches Ergebnis benötigt. Der zeitliche Aufwand für das Vermessen vieler Proben ist aus diesen Gründen enorm. Für die Messung der Durchlässigkeit von Wasser-



**Abb. 5.2:** Abgeklebte Folie für die Durchlässigkeitsmessung: Mögliche Fehlerquellen sind (a) nicht haftende Bereiche und (b) nicht deckungsgleiche Abklebungen der Vorder- und Rückseite der Probe. Der normalerweise vom Messgerät erfasste Probenbereich wird durch den grob gestrichelten Kreis begrenzt.

dampf wurde deswegen auf eine Mehrfachmessung der einzelnen Proben verzichtet. Für Stichproben wurde eine Doppelmessung durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Messwerten konnte mit 5...10 % ermittelt werden. Für die Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit konnte eine Doppelmessung in einem zeitlich vernünftigen Rahmen bei allen Proben durchgeführt werden.

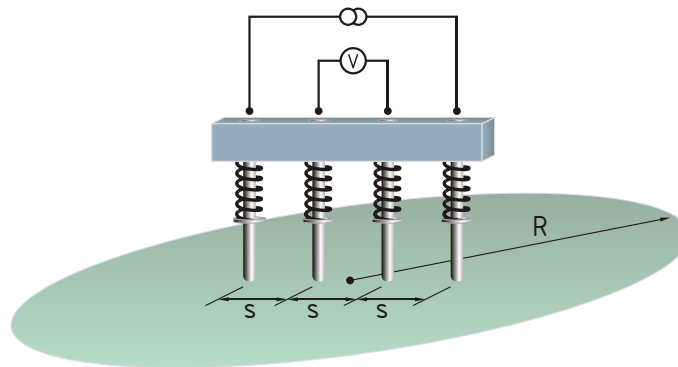
### 5.3 Messung des Schichtwiderstandes

Der Schichtwiderstand der abgeschiedenen Aluminiumschicht wurde mit zwei verschiedenen Geräten gemessen. Zum einen kam ein Vierspitzenmessplatz FPP 5000 der Firma VEECO zum Einsatz. In Abbildung 5.3 ist dessen Messkopf schematisch dargestellt. Die Positionierung erfolgt pneumatisch. Der Anpressdruck der Kontaktspitzen wird über Federn eingestellt. Sorgfalt ist hierbei darauf zu verwenden, dass die dünne Aluminiumschicht beim Kontakt der Spitzen nicht zerstört wird. Die Messung selber wurde auf Proben der Größe DIN A4 durchgeführt. Der Messort wurde in die Mitte der Probe gelegt. Damit ergeben sich zu den Rändern hin Abstände von jeweils mindestens 100 mm. Laut Angaben des Herstellers muss eine Geometriekorrektur der gemessenen Werte durchgeführt werden, wenn der Quotient aus dem minimalen Abstand der Messung zum Probenrand  $R$  und dem Spitzenabstand  $s$  kleiner als 20 ist. Mit  $s = 1,6 \text{ mm}$  ergibt sich  $R/s = 62,5 > 20$ . Einflüsse durch die Geometrie der Probe waren durch die angegebenen Abmaße nicht zu berücksichtigen. Der Messbereich und die Messgenauigkeit der Widerstandsmessung sind in Tabelle 5.4 angegeben.

**Tab. 5.4:** Messbereich und Messgenauigkeit des Vierspitzenmessplatzes

Messbereich	$1,1 \times 10^{-3} \dots 4,5 \times 10^5 \Omega$
Messgenauigkeit	für $2,3 \times 10^{-2} \dots 2,3 \times 10^4 \Omega$ 0,5% des Messwertes ansonsten 0,5 % ... 8 % des Messwertes





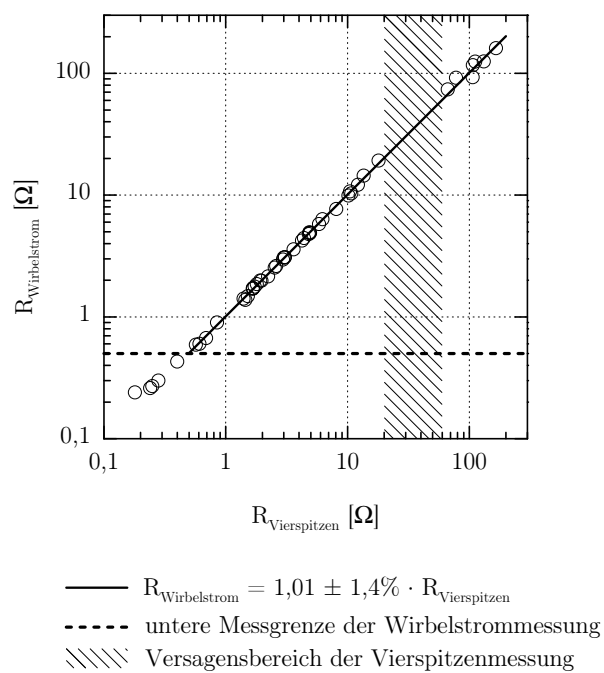
**Abb. 5.3:** Schematische Darstellung der Messung des Schichtwiderstandes mittels Vierpunkt-methode: Durch die äußeren Spitzen wird ein bekannter elektrischer Strom über die Probe geleitet. Die inneren Spitzen messen das sich zwischen ihnen ausbildende elektrische Potential, dass sich auf Grund des elektrischen Widerstandes der Schicht einstellt. ( $s$ -Spitzenabstand;  $R$ -minimaler Abstand der Messung zum Probenrand)

Während der Messungen mit dem FPP 5000 kam es bei bestimmten Schichtdicken zu einem elektrischen Durchschlagen der Schicht, so dass der Schichtwiderstand solcher Schichten nicht mit dem FPP 5000 gemessen werden konnte. Als Ergänzung kam deswegen ein Widerstandsmessgerät Stratometer Plus der Firma NAGY MESS-SYSTEME GMBH zum Einsatz. Es arbeitet nach dem Wirbelstromprinzip. Eine hochfrequent angeregte Spule im Messgerät induziert in der Schicht Wirbelströme, die auf Grund der Leitfähigkeit der Schicht in unterschiedlichem Maße die Impedanz der Spule verändern. Diese Änderung wird gemessen und durch das Messgerät in den Widerstand der Schicht umgerechnet und digital angezeigt. Das Gerät besitzt einen Messbereich von  $0,5 \dots 999 \Omega$  und einen relativen Messfehler von 5 % bezogen auf den aktuellen Messwert.[84; 85]

In Abbildung 5.4 sind die Messwerte der verschiedenen Messgeräte vergleichend dargestellt. Innerhalb des spezifizierten Messbereichs unterscheiden sich die Messwerte nur um den Faktor 1,01 mit einem Fehler von  $\pm 1,3 \%$ . Obwohl das Wirbelstrommessgerät auch unterhalb seiner Messgrenze Werte anzeigt, sind diese gegenüber dem Vierspitzenmessplatz zu groß. Für den Bereich von  $20 \dots 60 \Omega$  versagt die Messung mit dem Vierspitzenmessplatz. Für diesen Bereich werden im Weiteren die Messwerte des Wirbelstrommessgerätes verwendet und entsprechend auf den Wert des Vierspitzenmessplatzes umgerechnet.

## 5.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird eine Materialprobe einer breitbandigen Röntgenstrahlung ausgesetzt. Kernnahe Elektronen der Atome können unter Absorption dieser Strahlung aus der Atomhülle herausgelöst werden. In die nun-



**Abb. 5.4:** Darstellung des Vergleiches der unterschiedlichen Messgeräte zur Bestimmung des Schichtwiderstandes an Proben verschiedenen Schichtwiderstandes: die untere Grenze des Messbereiches des Wirbelstrommessgerätes und der Versagensbereich des Vierspitzenmessplatzes sind eingetragen.

mehr unbesetzten Energieniveaus gelangen Elektronen höherer Energieniveaus unter Aussenden der Differenzenergie in Form von elektromagnetischer Strahlung. Diese Strahlung wird Fluoreszenzstrahlung genannt. Sie besitzt für das jeweilige Element und den jeweiligen Übergang eine charakteristische Frequenz. Durch Vergleich mit tabellierten Werten kann dieser Frequenz das betreffende Material zugeordnet werden. Die Intensität der Strahlung lässt darüber hinaus eine quantitative Bestimmung des betreffenden Elementes zu.

Für die RFA-Analysen in der vorliegenden Arbeit wurde ein Messgerät Modell 200T der Firma ASOMA verwendet. Mit diesem Gerät wird ein der Intensität der Fluoreszenzstrahlung proportionaler Messwert (in Zählimpulsen pro Sekunde cps) ermittelt. Nach Angaben des Herstellers ist der Fehler  $<1\%$ . Die Probengröße wurde mit  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  so gewählt, dass das Messfenster des Gerätes komplett von der Probe bedeckt ist. Der Frequenz- bzw. Energiebereich, der für den Messwert herangezogen wird, kann eingeschränkt werden, um eine spezifische Bestimmung eines bestimmten Elementes zu ermöglichen. In eigenen Messungen an Proben bekannter Schichtdicke<sup>1</sup> wurde eine Beziehung zwischen dem Messwert der RFA-Analyse und der Schichtdicke hergestellt. Von dieser Beziehung ausgehend sind die Schichtdicken der beschichteten Proben bestimmt worden. Eine Unterscheidung zwischen Schichten unterschiedlicher Herstellungsmethoden (bedampft, plasmagestützt bedampft, gesputtert) wurde nicht vorgenommen. Dadurch ist eine möglicherweise unterschiedliche Dichte der Schichten nicht beachtet worden. Vergleichsmessungen zwischen bedampften und plasmagestützt<sup>2</sup> bedampften Proben bekannter Schichtdicke zeigten für gleiche XRF-Messwerte um ca. 10 % geringere Schichtdicken für die plasmagestützt bedampften Proben. Da zu erwarten ist, dass sich mit dem Grad der Plasmaintensität auch die Dichte der Schicht unterscheidet, hätten solche Vergleichsmessungen für alle verwendeten Plasmaeinstellungen vorgenommen werden müssen. Auf Grund des daraus resultierenden großen Aufwandes wurde darauf verzichtet. Für die Schichtdickenmessung bei plasmagestützt hergestellten Proben wird deswegen von maximal 10 % zu großen Werten ausgegangen. Diese Abschätzung wird auch für die gesputterten Proben verwendet.

## 5.5 Optische Untersuchungen

Trifft Licht auf eine Grenzfläche, wird es zum Teil an dieser reflektiert. Der nichtreflektierte Anteil wiederum wird beim Durchgang durch das Medium zum Teil absorbiert. Die Summe der Anteile aus Reflexion, Absorption und Transmission beträgt 100 % der eingestrahlten Lichtmenge. Damit lässt sich bei Kenntnis zweier Größen die dritte berechnen. Die Kenngrößen weisen meist eine Dispersion, d.h. eine Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes auf. Für die Messung von optischer Reflexion und Transmission der beschichteten Folie und der Substratfolie wurde ein

<sup>1</sup>Die Schichtdicke wurde dabei mit einem Topographen P-15 der Firma KLA-TENCOR an einer präparierten Stufe gemessen.

<sup>2</sup>Hierbei wurde eine maximale Plasmaintensität verwendet.

**Tab. 5.5:** Technische Daten des Spektrometers Lambda 900 [86]

	UV	VIS	NIR
Messbereich	185...319,2 nm	319,2...860,8 nm	860,8...3300 nm
Wellenlängengenauigkeit	$\pm 0,08$ nm		$\pm 0,32$ nm
Wellenlängenreproduzierbarkeit	$< 0,02$ nm		$< 0,08$ nm
Photometrische Genauigkeit	$\pm 0,08$ %		

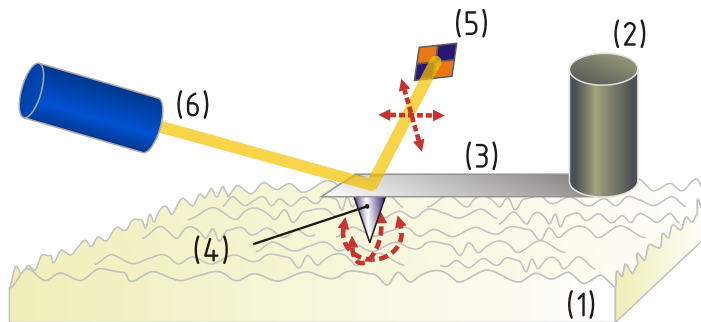
Spektrometer Lambda 900 der Firma PERKIN-ELMER CORP. verwendet. Die technischen Daten sind in Tabelle 5.5 angegeben. Aus den gemessenen Größen wurde die Absorption wellenlängenabhängig berechnet.

## 5.6 Rasterelektronenmikroskopie

Für Aufnahmen der Oberfläche und des Querbruchs aufgedampfter Schichten wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) DSM 962 der Firma CARL ZEISS AG verwendet. Ein sehr stark gebündelter Elektronenstrahl wird dabei senkrecht auf die Probe gerichtet und rastert diese ab. Die Ablenkung des Elektronenstrahls geschieht durch eine elektromagnetische Optik. Zur Bilderzeugung wurden in dieser Arbeit die durch den primären Elektronenstrahl erzeugten Sekundärelektronen genutzt.

## 5.7 Atomkraftmikroskopie

Die Beurteilung der Oberflächentopographie wurde anhand von Aufnahmen vorgenommen, die mit einem Atomkraftmikroskop (Atomic Force Microscope – AFM) erstellt wurden. Im *non-contact-mode* wurde die Oberfläche der Proben mit dem AFM Explorer der Firma TOPOMETRIX abgerastert. Der gerasterte Bereich kann dabei entweder eine Größe von  $2,3\text{ }\mu\text{m} \times 2,3\text{ }\mu\text{m}$  oder  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  besitzen. Die vertikale Auflösung beträgt  $< 0,1$  nm. In Abbildung 5.5 ist der prinzipielle Aufbau eines AFM skizziert. Der Zweck und die Funktionsweise der einzelnen Komponenten sind im Legendentext der Abbildung erläutert. Für eine ausführliche Vorstellung der Atomkraftmikroskopie sei auf weiterführende Literatur verwiesen (z. B. MESSERSCHMIDT [87, S. 7ff]). Aus den Messwerten der AFM-Aufnahmen lassen sich verschiedene Kennwerte ableiten. Der arithmetische Mittenrauhwert  $R_a$  ist der arithmetische Mittelwert der absoluten Profilabweichungen. Daneben lässt sich noch die maximale Rauhtiefe  $R_t$  als Abstand des höchsten und des niedrigsten Punktes innerhalb der Messfläche angeben. Durch die Möglichkeiten der rechnergestützten Bildverarbeitung können Strukturgrößen aus den AFM-Aufnahmen ermittelt werden. In der Arbeit wurden so die Korngrößen der Al-Schichten bestimmt.



**Abb. 5.5:** Prinzipskizze zur Atomkraftmikroskopie: An einer Piezo-Keramik (2) ist ein Cantilever (3) mit daran befindlicher Spitze (4) befestigt. Damit wird die Probe (1) abgerastert. Die sich zwischen der Spitze und der Probenoberfläche ausbildenden Kräfte sorgen für eine elastische Auslenkung des Cantilevers. Ein vom Cantilever reflektierter Laserstrahl (6) wird mittels eines viergeteilten Photosensors (5) optisch erfasst. Die unterschiedlichen Photoströme der einzelnen Elemente des Sensors erlauben Rückschlüsse auf den Verdrehwinkel des Cantilevers in zwei Achsen. Diese Winkel wiederum geben Aufschluss über die Kräfte zwischen der Spitze und der Oberfläche der Probe und deren Entfernung zueinander. Auf Grund der Zuordnung der einzelnen Messwerte zu den Probenkoordinaten entsteht ein Abbild der Oberflächentopographie.



# Kapitel 6

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit beruhen auf zwei Untersuchungskomplexen, die an unterschiedlichen Versuchsanlagen durchgeführt wurden. Im ersten Teil werden verfahrensbezogene Werte ermittelt und diskutiert. Das Plasma der verwendeten Hohlkathode wird näher untersucht. Weiterhin wird die Beeinflussung der Verdampfung durch das Plasma analysiert. Die Versuche dazu wurden an der Anlage LB6 durchgeführt. Im zweiten Teil werden Änderungen verschiedener Schichteigenschaften Al-beschichteter Polymerfolie durch die Plasmaunterstützung untersucht. Dazu wurden an der Anlage FOBA2 Beschichtungen mit und ohne Plasmaunterstützung durchgeführt. Eine Gegenüberstellung zu Ergebnissen mit gesputterten Schichten komplettiert die Diskussion.

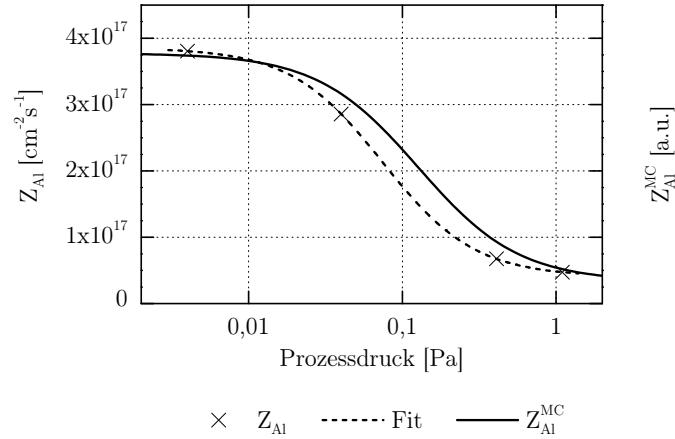
### 6.1 Untersuchungen zur plasmagestützten Verdampfung

#### 6.1.1 Einflüsse des Plasmas auf die Beschichtungsrate

Infolge der Einwirkung des Plasmas auf die verdampften Aluminiumteilchen ist eine Veränderung der Ausbreitungscharakteristik des Dampfes nach Kapitel 3.3.5 zu erwarten. Dadurch ändert sich die Beschichtungsrate bzw. die Teilchenstromdichte auf das Substrat. Zur Beurteilung dieser Beeinflussung wurde die Beschichtungsrate in Abhängigkeit von der Intensität des Plasmas gemessen. Um den Einfluss des zusätzlich eingelassenen Argons während der Plasmaunterstützung auf die Beschichtungsrate von den Einflüssen der Plasmawirkung zu trennen, wird dies im Folgenden vorab untersucht und bewertet.

#### Die Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Druck

Vor jedem Beschichtungsversuch wurde die Anlage LB6 bis zu einem Startdruck von  $< 3 \times 10^{-3}$  Pa abgepumpt. Während einer Beschichtung ohne Plasma stieg der Druck nur unwesentlich auf  $< 5 \times 10^{-3}$  Pa an. Dies kann auf die thermisch bedingte Desorption adsorbierter Gase an den Wandungen des Rezipienten und der darin befindlichen Einbauten zurückgeführt werden. Bei Beschichtungen unter Einfluss des Hohlkathodenplasmas kam es auf Grund des zusätzlich eingelassenen Plasmagases Argon zu einem Druckanstieg auf  $1 \dots 3 \times 10^{-1}$  Pa. Infolge dessen wurde eine erhebliche Reduzierung der Beschichtungsrate festgestellt, wie aus Abbildung 6.1 deutlich hervorgeht. Die Beschichtungsrate wird hier durch die Al-Teilchenstromdichte  $Z_{Al}$



**Abb. 6.1:** Dargestellt ist die Abhängigkeit der Al-Teilchenstromdichte vom Prozessdruck an der LB6 bei ansonsten gleichen Beschichtungsbedingungen. Die Verdampfungsrate betrug  $1,2 \text{ g min}^{-1}$  pro Schiffchen, die Substratgeschwindigkeit  $22,5 \text{ mm s}^{-1}$ , der Prozessdruck wurde über zusätzlich eingelassenes Argon variiert. Zusätzlich ist der Verlauf der Teilchenstromdichte in Abhängigkeit vom Prozessdruck eingezeichnet, der sich aus einer Monte-Carlo-Simulation ableitet ( $Z_{\text{Al}}^{\text{MC}}$ ).

ausgedrückt. Ihre Abhängigkeit vom Druck innerhalb des Rezipienten ist dargestellt. Mit steigendem Druck ist eine Abnahme von  $Z_{\text{Al}}$  festzustellen. Da die Stromdichte der Al-Teilchen durch deren Ausbreitungscharakteristik bestimmt wird, lassen sich zwei Grenzwerte feststellen. Bei sehr niedrigen Drücken erfolgt die Ausbreitung der Al-Teilchen von der Quelle ausgehend nahezu stoßfrei. Die Emission der Al-Teilchen in den Raum entspricht dabei einer  $\cos^n$ -Verteilung mit  $2 < n < 3$  (siehe dazu u.a. [17, S. 74ff]). Eine Steigerung von  $Z_{\text{Al}}$  bei weiter sinkendem Druck findet nicht statt, da sich die Verteilung nicht ändert. Für sehr hohe Drücke jedoch ist die mittlere freie Weglänge der Al-Teilchen derart klein, dass keine bevorzugte Ausbreitungsrichtung der Teilchen mehr vorhanden ist. Die  $\cos^n$ -Verteilung wird nicht mehr beobachtet. Vielmehr findet eine gleichberechtigt allseitige Ausbreitung der Al-Teilchen im Raum statt. Bei weiter steigendem Druck ändert sich diese Charakteristik nicht mehr grundlegend, so dass auch der Teilchenstrom auf das Substrat keiner weiteren wesentlichen Änderung mit dem Druck unterworfen ist. Mittels Simulationsrechnungen konnte dieser Zusammenhang bestätigt werden. Es wurden dazu für verschiedene Drücke die Teilchenstromdichten mit einem vereinfachten Monte-Carlo-Modell nach GNEHR [88] berechnet. Der prinzipiell ähnliche Verlauf der gefitteten Kurve und der aus der Simulation abgeleiteten ist sehr gut in Abbildung 6.1 zu erkennen.



**Tab. 6.1:** Übersicht der Koeffizienten  $A_0$  und  $A_1$  der in Abbildung 6.2a eingetragenen linearen Fitfunktionen

$R_V$ $\text{g min}^{-1}$	$A_0$ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{A}^{-1}$	$A_1$ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{A}^{-1}$
0,8	$8,50 \times 10^{16}$	$-2,26 \times 10^{14}$
1,2	$1,60 \times 10^{17}$	$-4,20 \times 10^{14}$
1,8	$3,38 \times 10^{17}$	$-9,19 \times 10^{14}$

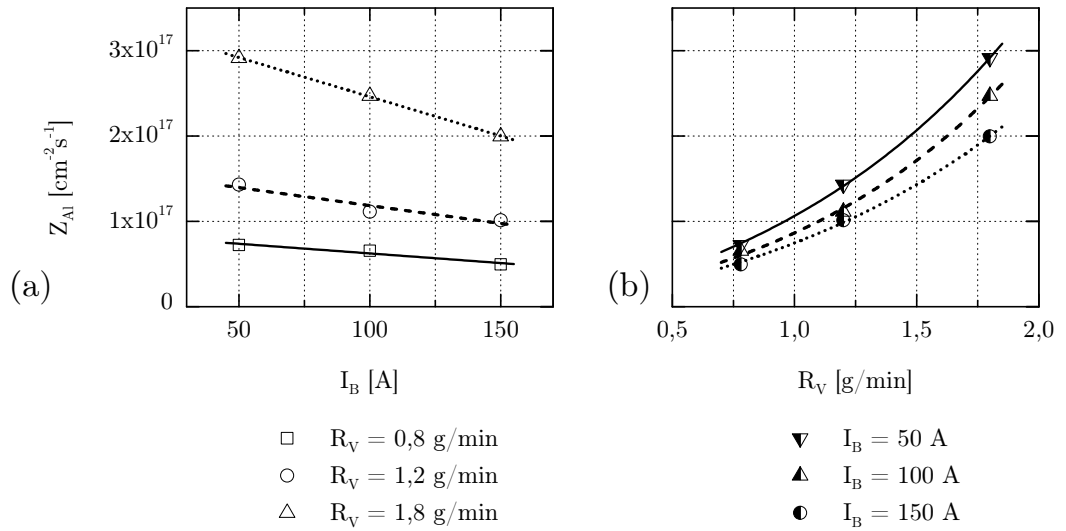
### Die Abhängigkeit der Beschichtungsrate von Plasmaparametern und Verdampfungsrate

Bei unterschiedlichen Plasmabedingungen (ausgedrückt durch  $I_B$ ) und Verdampfungsraten  $R_V$  wurde die Teilchenstromdichte  $Z_{\text{Al}}$  des Aluminiums auf das Substrat bestimmt (siehe Abbildung 6.2). Im betrachteten Wertebereich zeigte sich eine lineare Abhängigkeit vom Strom über der Betriebsanode  $I_B$  (Abb. 6.2a) und eine nichtlineare (überlineare) Abhängigkeit von der Verdampfungsrate  $R_V$  (Abb. 6.2b).

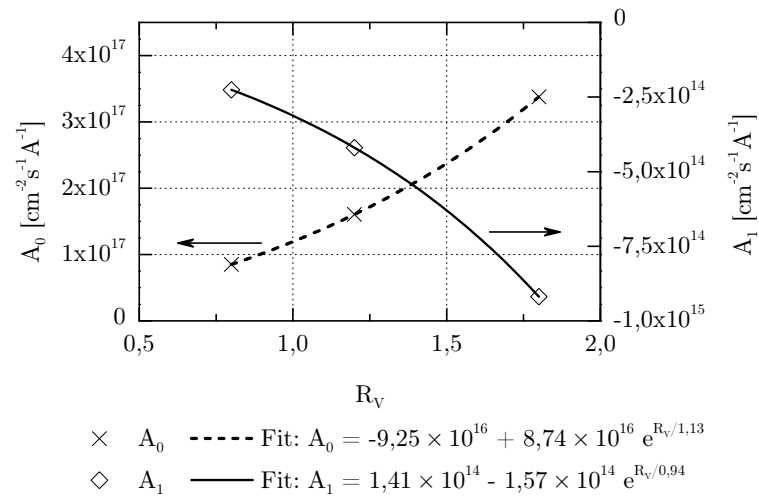
Dass sich  $Z_{\text{Al}}$  mit  $R_V$  ändert ist trivial, erwartet wurde lediglich ein linearer Verlauf, wie er bei Beschichtungen ohne Plasmaunterstützung beobachtet wurde. Da durch den Ar-Einlass der Hohlkathoden ein stark erhöhter Druck im Rezipienten herrscht, findet die Streuung der Al-Dampfteilchen vorrangig an den sich ungerichtet bewegenden Ar-Teilchen statt. Mit steigender Al-Verdampfungsrate nehmen die Stöße der Al-Teilchen untereinander zu, es erfolgen also vermehrt Stöße zwischen Teilchen gleicher Vorzugsrichtung. Dadurch bleibt deren Vorzugsrichtung innerhalb größerer Wegstrecken erhalten.

Die beobachtete Änderung von  $Z_{\text{Al}}$  mit dem Betriebsanodenstrom kann auf eine Änderung der Ionendichte im Plasma zurückgeführt werden. Wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, erhöht sich mit einem Anstieg des Betriebsanodenstromes die Ionendichte im Plasma. Nach Kapitel 3.3.5 hat dies Auswirkungen auf die Bewegung der Teilchen durch eine Veränderung ihrer mittleren freien Weglänge, wenn diese als Ion und nicht mehr als Atom vorliegen. Für das Aluminium bedeutet dies eine Veränderung der Ausbreitungscharakteristik des Al-Dampfes auf Grund der veränderten Streuung der nunmehr ionisiert vorliegenden Al-Teilchen.

Die in Tabelle 6.1 eingetragenen Koeffizienten  $A_0$  und  $A_1$  der linearen Fitfunktion  $y = f(x) = A_0 + A_1 x$  aus Abbildung 6.2a sind in Abbildung 6.3 in ihrer Abhängigkeit von der Beschichtungsrate dargestellt. Der Verlauf der beiden Koeffizienten wurde jeweils durch eine exponentielle Funktion approximiert. Aus der linearen Abhängigkeit der Al-Teilchenstromdichte von  $I_B$  und den exponentiellen Abhängigkeiten aus Abbildung 6.3 konnte zusammenfassend eine Beziehung zur Beschreibung von  $Z_{\text{Al}}$  als Funktion von  $I_B$  und  $R_V$  gewonnen werden.



**Abb. 6.2:** Darstellung der Al-Teilchenstromdichte auf das Substrat in Abhängigkeit vom Strom der Betriebsanode (a) und von der Verdampfungsrate (b)



**Abb. 6.3:** Darstellung der Abhängigkeit der Fit-Koeffizienten aus Abb. 6.2(a) von der Beschichtungsrate

$$Z_{Al} = -9,25 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} + 8,74 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \exp \frac{R_V}{1,13 \text{ g min}^{-1}} + \left( 1,41 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ A}^{-1} - 1,57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ A}^{-1} \exp \frac{R_V}{0,94 \text{ g min}^{-1}} \right) \cdot I_B \quad (6.1)$$

Ein Vergleich mit den aus Gleichung (6.1) berechneten und direkt gemessenen Werten ergab Unterschiede  $\leq 10\%$ . Es bleibt anzumerken, dass die Funktion (6.1) nur für einen Wertebereich von  $30 \text{ A} \leq I_B \leq 200 \text{ A}$  und  $0,75 \text{ g min}^{-1} \leq R_V \leq 2 \text{ g min}^{-1}$  benutzt werden sollte, da außerhalb dieser Grenzen der Verlauf der Abhängigkeiten nicht bekannt ist.

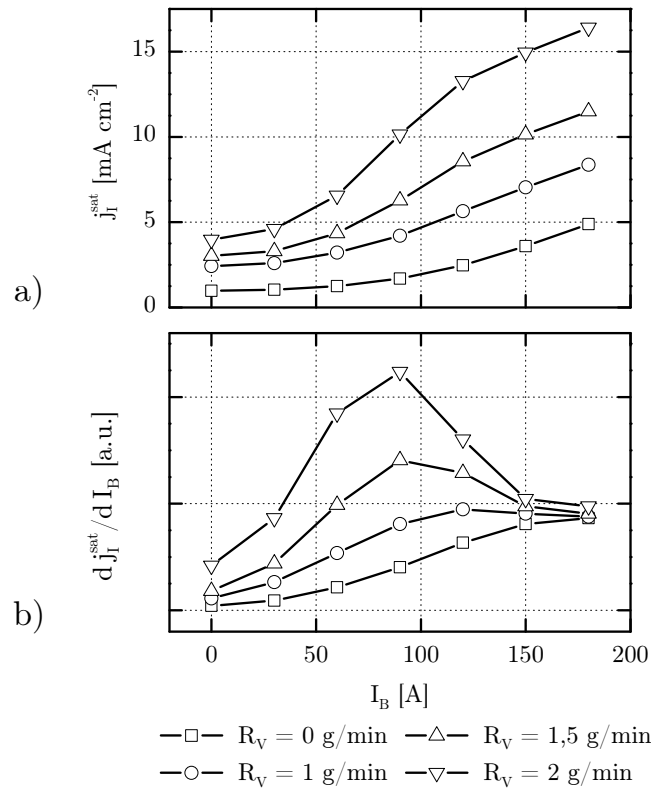
Prinzipiell ist die Bestimmung der Beschichtungsrate bzw. der Al-Teilchenstromdichte auch direkt während laufender Beschichtungsversuche zum Beispiel mit der Schwingquarzmethode möglich [15, S. 170]. Da diese Methode jedoch nicht zur Verfügung stand, wurde für die im Folgenden vorgestellten Ionenstrommessungen die Al-Teilchenstromdichte mit Gleichung (6.1) berechnet.

### 6.1.2 Ionenstrommessungen

Eine Untersuchung des Plasmas fand durch Messungen des Ionensättigungsstromes auf das Substrat statt. Auf dem Substratwagen (siehe Kapitel 4.2) wurde dazu eine elektrisch leitfähige Sonde als Substrat installiert. In Anlehnung an eine LANGMUIR-Sondenmessung wurde der Ionensättigungsstrom als der über der Sonde fließende Strom bei ausreichend negativer Spannung gemessen. Zur Messung des Ionensättigungsstromes wurde die gesamte sonst als Substrat zur Verfügung stehende Fläche benutzt. Diese stellte sich als Projektion des Beschichtungsfensters mit einer Größe von  $104 \times 46 \text{ mm}^2$  dar. Der Ionensättigungsstrom kann auf die Messfläche bezogen werden, man erhält dann die mittlere Ionensättigungsstromdichte  $\langle j_I^{sat} \rangle$  auf das Substrat. Neben dieser Größe wird die Teilchenstromdichte des Aluminiums auf das Substrat mit Gleichung (6.1) berechnet. In Relation zueinander gesetzt ergeben sich die im Folgenden beschriebenen Zusammenhänge.

#### Die Ionensättigungsstromdichte in Abhängigkeit von der Verdampfungsrate und dem Betriebsanodenstrom

Abbildung 6.4a zeigt die Messwerte der Ionensättigungsstromdichte in Abhängigkeit vom Strom der Betriebsanode bei unterschiedlichen Verdampfungsraten. Die jeweiligen Ableitungen sind in Abbildung 6.4b dargestellt. Die Kurve mit der Bezeichnung  $0 \text{ g min}^{-1}$  ist ohne Aluminiumdampf gemessen worden. Das Plasma wurde hier nur in der Argonatmosphäre betrieben, die durch den Gaseinlass der Hohlkathoden entsteht. Alle anderen Kurven sind bei verschiedenen Verdampfungsraten des Aluminiums entstanden. Mit steigendem Strom ist eine Erhöhung der Ionensättigungsstromdichte zu erkennen. Die Verläufe der Kurven sind dabei durch unterschiedliche Anstiege  $\frac{dj_I^{sat}}{dI_B}$  gekennzeichnet, wie aus Abbildung 6.4b hervorgeht. Zu hohen Betriebsanodenströmen hin ( $I_B > 150 \text{ A}$ ) gleichen sich die Anstiege aller



**Abb. 6.4:** Darstellung des Verlaufes der Ionensättigungsstromdichte über dem Strom der Betriebsanode bei verschiedenen Verdampfungsraten; der Kathodenstrom  $I_K$  betrug konstant 200 A; a) zeigt die Messwerte in Abhängigkeit vom Betriebsanodenstrom, b) zeigt die Ableitungen der Messwerte nach dem Betriebsanodenstrom in Abhängigkeit vom Betriebsanodenstrom

Kurven an. Im jeweiligen Verlauf der Ableitungen der Versuche ist dies deutlich zu erkennen. Die Versuche mit Aluminiumverdampfung zeigen ein lokales Maximum. Mit steigender Verdampfungsrate des Aluminiums verschiebt sich die Lage des Maximums zu kleineren  $I_B$ .

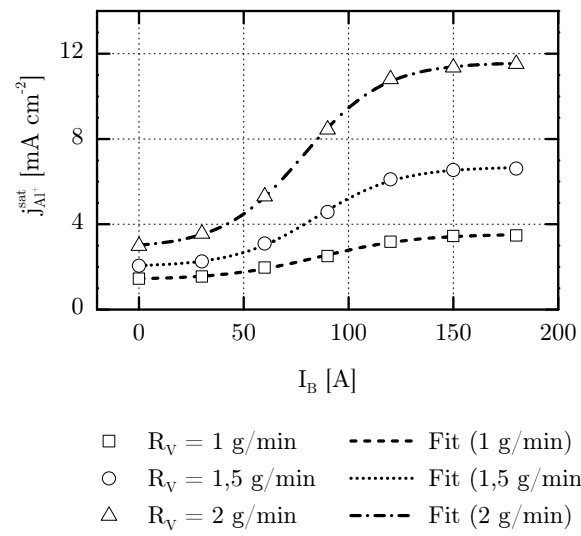
Für die Diskussion der gemessenen Abhängigkeiten wird im Weiteren davon ausgegangen, dass vorrangig zwei Ionensorten im Plasma existieren. Dies sind die Ionen des Plasmagases Argon und die Ionen des verdampften Aluminiums. Beide Ionensorten werden als einfach geladen angenommen.

Nach Kapitel 3.3.4 existieren im äußeren Plasma einer Hohlkathodenbogenentladung zwei Arten von Elektronen. Es sind dies thermalisierte Elektronen niedriger Temperatur, die im gesamten Volumen des Plasmas vorhanden sind und im Weiteren mit Plasmaelektronen bezeichnet werden. Darüber hinaus existieren in Kathodennä-

he so genannten Strahlelektronen, die gerichtet mit einer erhöhten Energie aus der Kathode austreten. Deren Reichweite ist jedoch begrenzt, da sie durch Stöße mit den Plasmaelektronen rasch thermalisieren bzw. bei Ionisationen ihre Energie abgeben. Ionisierende Stöße finden dabei vorrangig mit Argonatomen statt, da direkt vor der Kathode auf Grund des Gasflusses die Argondichte sehr hoch ist. Da die Kathodenöffnung nicht in Sichtlinie zum Verdampfer angeordnet ist, ist auch nicht mit einer signifikanten Aluminiumdichte zu rechnen. Aus diesem Grund spielen die Strahlelektronen für die Ionisation der Aluminiumatome kaum eine Rolle. Die Ionisation des Aluminiums findet vielmehr im Volumen des Plasmas durch Stöße der Plasmaelektronen und durch PENNING-Ionisationen statt. Die weitere Möglichkeit der Ionisation durch asymmetrischen Ladungstransfer bei einem Stoß von Argonionen mit Aluminiumatomen ist unwahrscheinlich (siehe Kap. 3.3.5). Die Plasmaelektronen besitzen nach Kapitel 3.3.4 eine Temperatur von  $2 \dots 5 \text{ eV}$ . Sie sind somit in der Lage, Aluminium in nennenswertem Umfang zu ionisieren (Abb. 3.17 auf Seite 31). Eine Ionisation von Argon durch die Plasmaelektronen ist dagegen unwahrscheinlich. Die Ionisation von Aluminium findet vorzugsweise in Regionen hoher Teilchendichte statt, wie dies direkt über den Verdampferschiffchen der Fall ist. Verwiesen sei hier auf Abbildung 3.5 auf Seite 14. Eine weitere Möglichkeit der Ionisation von Aluminium stellen PENNING-Ionisationen dar. Stoßpartner sind dabei metastabile Argonatome, die vorrangig innerhalb der Hohlkathode bzw. in Kathodennähe durch Elektronenstoß der Strahlelektronen gebildet werden. Von dort driften sie in das Volumen des Plasmas und können bei einem Stoß mit einem Al-Atom dieses ionisieren.

Wie gerade gezeigt, unterscheiden sich die beiden Ionensorten hinsichtlich ihrer Entstehungsorte und Entstehungsmechanismen. Die jeweiligen Ionisationsprozesse beeinflussen sich darüber hinaus gegenseitig nicht. Aus diesem Grund können die Anteile der beiden Ionenarten ( $\text{Ar}^+$  und  $\text{Al}^+$ ) bezogen auf die Ionensättigungsstromdichte voneinander getrennt werden. Von den drei Kurven aus Abbildung 6.4a, die mit Al-Verdampfung gemessen wurden, kann die Kurve ohne Aluminium subtrahiert werden. Die resultierenden Kurven sind in Abbildung 6.5 eingetragen. Sie stellen ausschließlich die Abhängigkeit der Sättigungsstromdichte der Al-Ionen  $j_{\text{Al}^+}^{\text{sat}}$  vom Betriebsanodenstrom dar. Man erkennt mit ansteigendem Betriebsanodenstrom eine ebenfalls steigende Ionensättigungsstromdichte. Dieser Anstieg setzt sich nicht unbegrenzt fort. Eine Sättigung bei den unterschiedlichen Kurven mit dem Parameter  $R_V$  ist zu erkennen. Sie bildet sich unabhängig von  $R_V$  bei Werten von  $I_B > 150 \text{ A}$  aus. Eine Steigerung von  $I_B$  über  $150 \text{ A}$  hinaus bewirkt keine Erhöhung der Teilchendichte der Al-Ionen. Für diese Abhängigkeit der Sättigungsstromdichte der Al-Ionen vom Betriebsanodenstrom und das festgestellte asymptotische Verhalten sollen zwei Erklärungsmöglichkeiten diskutiert werden.

Zum einen kann der Ionisationsgrad des Aluminiums nahe bzw. gleich eins sein. Das bedeutet, dass auch mit steigendem Betriebsanodenstrom über  $150 \text{ A}$  hinaus keine weiteren Al-Atome mehr ionisiert werden können, da ihre Dichte klein gegenüber der Al-Ionendichte ist. Sollte dies der Fall sein, so ist zu erwarten, dass die meisten Al-Teilchen, die auf dem Substrat auftreffen, Ionen sind. Wie ab Seite 75 gezeigt wird, beträgt jedoch der Anteil an Ionen, die auf dem Substrat auftreffen,



**Abb. 6.5:** Darstellung des Verlaufes der Sättigungsstromdichte der Aluminiumionen über dem Strom der Betriebsanode bei verschiedenen Verdampfungsraten, der Anteil der Argonionen am Ionensättigungsstrom wurde herausgerechnet; der Kathodenstrom  $I_K$  betrug konstant 200 A

bei  $I_B = 150$  A weniger als 40 %. Ein Ionisationsgrad nahe eins liegt demnach nicht vor.

Eine andere Erklärung für die festgestellte Abhängigkeit der Sättigungsstromdichte der Al-Ionen vom Betriebsanodenstrom findet sich in der Veränderung des Streuverhaltens der Al-Teilchen, wenn diese statt in atomarer Form als Ionen vorliegen. Durch die Ionisation ändert sich der Stoßquerschnitt der Al-Teilchen. Die verstärkte Streuung der Ionen gegenüber den Atomen kann dann dazu führen, dass ein Anstieg des Ionisationsgrades im Plasmavolumen nicht auf dem Substrat gemessen werden kann, da ionisierte Al-Teilchen eher aus ihrer Richtung zum Substrat hin weggestreut werden, als dies bei den Al-Atomen der Fall ist. Obwohl die Al-Ionendichte relativ zur Al-Atomdichte mit dem Betriebsanodenstrom ansteigt, wird kein höherer Sättigungsstrom der Al-Ionen auf dem Substrat gemessen, da die zunehmende Streuung der Ionen verhindert, dass diese auf das Substrat gelangen. Insbesondere das kleine Beschichtungsfenster in der Laboranlage LB6 könnte diesen Effekt betonen, da bei einem größerem Fenster seitlich weggestreute Al-Ionen immer noch auf dem Substrat auftreffen würden.

In Abbildung 6.5 sind neben den Messwerten auch die an diese angefitzten Kurven dargestellt. Als Fitmodell wurde eine Dosis–Wirkung–Beziehung gewählt, wie sie unter anderem in der Medizin zur Anwendung kommt. Diese Funktion drückt dabei den Verlauf einer Wirkung in Abhängigkeit von einer bestimmten Stimulanz aus. Der Verlauf dieser Funktion zeichnet sich dabei durch ein beidseitig asymptotisches Verhalten aus, d.h. dass die Stimulanz nur in einem gewissen Maße eine Wirkung erzielt. Eine Vervielfachung der Stimulanz führt ab einem gewissen Punkt nicht mehr zu einer Wirkungserhöhung. Im hier betrachteten Fall ist die Wirkung ein Einfluss der Stimulanz Betriebsanodenstrom auf die Ionensättigungsstromdichte. Mathematisch wird die Funktion folgendermaßen beschrieben:

$$y(x) = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{(x_0 - x) \cdot p}} \quad (6.2)$$

Dabei bezeichnen die Parameter  $A_1$  und  $A_2$  die untere bzw. obere Asymptote der Funktion,  $x_0$  stellt den Wendepunkt dar und  $p$  ist ein Maß für den Anstieg der Funktion<sup>1</sup>. Als Wendepunkt der Funktion stellt  $x_0$  ebenfalls das Maximum der Ableitung der Funktion dar.

In Tabelle 6.2 sind die ermittelten Werte der jeweiligen Fitkurven und deren Korrelationskoeffizient  $R^2$  angegeben. Augenfällig ist hier der stark von  $R_V$  abhängige Parameter  $A_2$ , der im physikalischen Sinne genau der Sättigungsstromdichte der Al-Ionen entspricht. Parameter  $A_1$  entspricht  $j_{Al^+}^{sat}$  bei  $I_B = 0$ , also einem Betreiben der Hohlkathode ausschließlich mit der Hilfskathode. Das Maximum des Anstieges

<sup>1</sup>Aus der Ableitung von (6.2) mit

$$\frac{dy}{dx} = (A_2 - A_1) \frac{p \cdot 10^{(x_0 - x) \cdot p} \ln 10}{(1 + 10^{(x_0 - x) \cdot p})^2}$$

ergibt sich der Anstieg  $\frac{dy}{dx}$  an der Stelle  $x = x_0$  zu  $\frac{dy}{dx} = \frac{\ln 10}{4} \cdot (A_2 - A_1) \cdot p$ . Er ist damit eine Funktion des Parameters  $p$  und diesem proportional.

**Tab. 6.2:** Parameter der angefitzten Dosis–Wirkung–Beziehung für  $j_{\text{Al}^+}^{\text{sat}} = f(I_B)$ 

$R_V$	$A_1$	$A_2$	$x_0$	$p$	$R^2$
1 g min <sup>-1</sup>	1,40	3,54	86,0	0,019	0,998
1,5 g min <sup>-1</sup>	2,00	6,69	84,8	0,022	0,999
2 g min <sup>-1</sup>	2,88	11,6	78,4	0,023	1,000

befindet sich bei  $I_B = x_0$  und verschiebt sich mit steigender Verdampfungsrate zu niedrigeren Werten von  $I_B$ . Der Anstieg in diesem Punkt (verdeutlicht durch Parameter  $p$ ) nimmt gleichzeitig zu. Anhand des Korrelationskoeffizienten  $R^2$  mit  $R^2 \approx 1$  ist eine sehr gute Anpassung der Fitparameter an die Messwerte zu erkennen.

### Anteil der Penning-Ionisationen an der Erzeugung von Al-Ionen

Um den Anteil der durch PENNING-Ionisationen erzeugten Al-Ionen abschätzen zu können, sei an dieser Stelle ein Rechenbeispiel angeführt. Aus einem durchgeführten Versuch bei einem Strom  $I_B$  von 180 A und einer Verdampfungsrate von 2 g min<sup>-1</sup> errechnet sich aus der gemessenen Ionensättigungsstromdichte bei einer angenommenen typischen Temperatur der Plasmaelektronen von 3 eV eine Ionen- bzw. Elektronendichte von  $n_I = n_e \approx 2,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Der Anteil an Al-Ionen beträgt dabei  $1,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  und der Anteil an Ar-Ionen ergibt sich zu  $0,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Bei der angegebenen Elektronentemperatur ergibt sich nach Abbildung 3.17 ein Wirkungsquerschnitt von ca.  $1,8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  für die Ionisation von Aluminium durch Elektronenstoß. Der Wirkungsquerschnitt für PENNING-Ionisationen von Al-Atomen wurde in Kap. 3.3.5 mit  $1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  abgeschätzt. Aus dem gemeinsamen Entstehungsort der Ar-Ionen und der metastabilen Ar-Atome vor der Kathodenöffnung und dem Vergleich der Wirkungsquerschnitte der jeweiligen Bildungsprozesse aus Abbildung 3.18<sup>2</sup> kann die Teilchendichte der metastabilen Argonatome  $n_{\text{Ar}^*}$  aus der Ar-Ionendichte mit mindestens 10 %  $n_{\text{Ar}^+}$  abgeleitet werden. Benutzt man das Produkt aus Teilchendichte und Wirkungsquerschnitt  $n_t \cdot \sigma$  als Maß für die Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Vorgangs, errechnet sich mit

$$\frac{n_{\text{Ar}^*} \cdot \sigma_{\text{PENNING}}}{n_e \cdot \langle \sigma_{\text{Ion}}^{\text{Al}} \rangle} = \frac{6,8 \times 10^{-9}}{3,6 \times 10^{-8}}$$

ein Anteil von ca. 19 % PENNING-Ionisationen an der gesamten Anzahl an Ionisationen von Al-Atomen.

Das angeführte Rechenbeispiel beruht auf der Annahme einer Temperatur der Plasmaelektronen von 3 eV. Auf Grund der starken Abhängigkeit des mittleren Ionisationsquerschnittes von Aluminium  $\langle \sigma_{\text{Ion}}^{\text{Al}} \rangle$  von der Elektronentemperatur  $T_e$  im

<sup>2</sup>Da hier bei der Diskussion der Ionisations- und Anregungsprozesse der Argonatome als Stoßpartner die Strahlelektronen mit  $E_e = 10 \dots 20 \text{ eV}$  betrachtet werden, müssen die jeweiligen Wirkungsquerschnitte mit ihrer Energieabhängigkeit herangezogen werden. Die Abbildung 3.19 auf Seite 33 kann nicht angewendet werden, da die Strahlelektronen keine Energieverteilung aufweisen wie die Plasmaelektronen. Sie sind eher als monoenergetisch anzusehen.



Bereich kleiner  $T_e$ , ändert sich der berechnete Anteil der PENNING-Ionisationen ebenfalls sehr stark mit der Temperatur der Plasmaelektronen. Für 2 eV würde sich schon ein Anteil von ca. 56 % ergeben, der für noch niedrigere Temperaturen rasch gegen 100 % strebt. Elektronentemperaturen von 5 eV hingegen hätten nur einen Abfall des PENNING-Anteils auf ca. 9 % zur Folge. Wie man anhand dieser Rechenwerte erkennt, können PENNING-Ionisationen insbesondere bei geringen Elektronentemperaturen in großem Maße zur Gesamtheit an Al-Ionen in dem hier betrachteten System beitragen. Ihre Bedeutung verliert sich erst bei höheren Elektronentemperaturen, die innerhalb des vorliegenden Plasmas jedoch nicht zu erwarten sind (siehe Kap. 3.3.4).

### Untersuchungen der Teilchenflüsse auf das Substrat

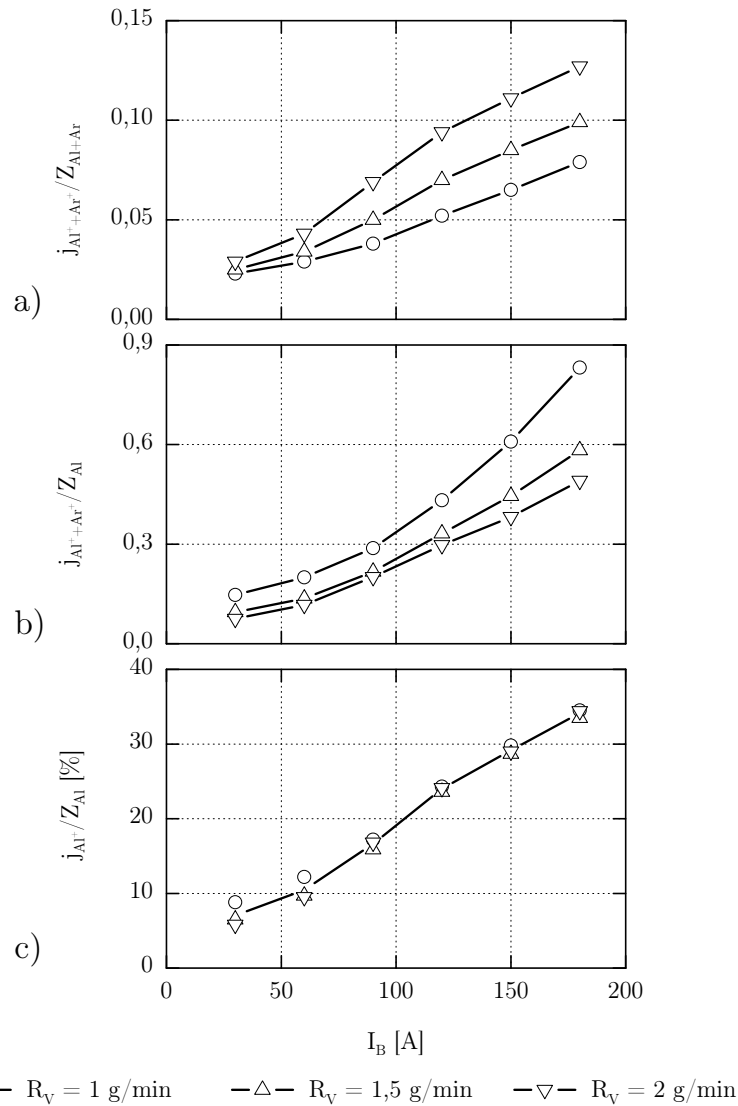
Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, ist die Schichtstruktur abhängig vom Energieeintrag während der Schichtbildung. Ein Ionenbeschuss kann diesen Energieeintrag bewirken. Er muss dabei aber mit der Anzahl der kondensierenden Atome gewichtet werden. Aus den Ionensättigungsstromdichten und den Beschichtungsraten lassen sich die Teilchenflüsse von Ionen und Atomen auf das Substrat berechnen. Deren Verhältnis zueinander wird im Weiteren für die Diskussion eventueller Strukturänderungen der Schicht in Abhängigkeit von dem Vorhandensein und der Intensität des Plasmas genutzt werden.

In Abbildung 6.6 sind die Teilchenströme der Ionen bezogen auf die Ströme aller Teilchen, die auf das Substrat auftreffen, dargestellt. Zur Diskussion der unterschiedlichen Einflüsse wurde in Argon- und Aluminiumatome bzw. -ionen unterschieden. Andere Restgase im Rezipienten neben Argon wurden nicht betrachtet, da deren Einfluss auf Grund ihres sehr viel geringeren Partialdruckes vernachlässigt werden kann.<sup>3</sup>

In Abbildung 6.6a ist das Verhältnis aller auf das Substrat auftreffenden Ionen zur gesamten Teilchenstromdichte (Al-,  $\text{Al}^{+}$ -, Ar-,  $\text{Ar}^{+}$ -Teilchen) in Abhängigkeit von  $I_B$  aufgetragen. Es ist eine Trennung in einzelne Äste zu erkennen. Diese Trennung kann

<sup>3</sup>An dieser Stelle sei auf zwei Fehlerquellen in den berechneten Werten für den Teilchenfluss von Argon hingewiesen. Die Berechnung beruht auf der Annahme einer Argontemperatur von 300 K. Eine Änderung dieser Temperatur durch Einwirkung des Plasmas wird nicht berücksichtigt. Für die qualitativen Aussagen kann gezeigt werden, dass auch Temperaturen bis 500 K keine Veränderungen bewirken. Erst höhere Temperaturen ab 1000 K haben einen qualitativen Einfluss auf die dargestellte Zusammenhänge. Solche hohen Temperaturen sind jedoch für das hier benutzte Plasma nicht zu erwarten. Der Temperatureinfluss wird deswegen vernachlässigt.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Abhängigkeit des Teilchenstromes eines teilweise ionisierten Gases von seinem Ionisationsgrad (näheres in Kap. 3.3.1). Im betrachteten Fall wurde für die Berechnung des Teilchenstromes von Argon die Anzeige eines nicht im Einflussbereich des Plasmas befindlichen Druckmessgerätes benutzt. Dieses zeigte während der Versuche einen konstanten Druck an. In Abhängigkeit vom Betriebsanodenstrom ändert sich jedoch der Ionisationsgrad des Argons, wie dies im vorigen Kapitel gezeigt wurde. Eine Abschätzung der damit einhergehenden Änderung des Teilchenstromes ergab eine maximale Erhöhung um 20 % für  $I_B = 180 \text{ A}$ . Auch dieser Einfluss ändert an den folgenden qualitativen Aussagen nichts. Ein quantitativer Einfluss wäre jedoch gegeben.



**Abb. 6.6:** Darstellung des Verhältnisses der auf dem Substrat auftreffenden Ionen im Bezug zu verschiedenen Teilchenflüssen, welche das Substrat erreichen in Abhängigkeit von  $I_B$ : Zur Diskussion der unterschiedlichen Einflüsse wurde in Argon- und Aluminiumteilchen bzw. -ionen unterschieden; der Kathodenstrom  $I_K$  betrug konstant 200 A: a) zeigt die Ionenstromdichte aller Ionen bezogen auf den Teilchenfluss aller Teilchen; b) zeigt die Ionenstromdichte aller Ionen bezogen auf den Teilchenfluss aller Al-Teilchen; c) zeigt die Ionenstromdichte der Al-Ionen bezogen auf den Teilchenfluss aller Al-Teilchen und stellt somit den Ionisationsgrad  $\xi_{\text{Al}}$  von Aluminium dar.

unterschiedlichen Verdampfungsraten  $R_V$  zugeordnet werden. Für höhere Verdampfungsraten ist das Verhältnis  $j_{\text{Al}^{++}+\text{Ar}^{+}}/Z_{\text{Al}+\text{Ar}+\text{Al}^{++}+\text{Ar}^{+}}$  größer.

Der zusätzliche Energieeintrag durch den Ionenbeschuss wird während der Schichtbildung vorrangig an die kondensierenden Teilchen abgegeben. In Abbildung 6.6b ist deswegen der Strom der auf das Substrat auftreffenden Ionen nur auf die Teilchenstromdichte des gesamten Aluminiums, also auch der Al-Ionen, bezogen. Man erkennt wieder eine Trennung in einzelne Äste bei unterschiedlichen Verdampfungsraten. Das Verhalten kehrt sich im Vergleich zum oben diskutierten Fall um. Mit steigender Verdampfungsrate sinkt das Verhältnis der Ionen zu den schichtbildenden Teilchen. Der Energieeintrag pro schichtbildendem Teilchen reduziert sich also bei steigender Verdampfungsrate. Nach Abbildung 6.6b ist diese Reduktion nicht linear. Sie erscheint mit steigender Verdampfungsrate überproportional zu verlaufen.

Abbildung 6.6c stellt in Abhängigkeit von  $I_B$  das Verhältnis von Aluminiumionen zum gesamten Strom von Aluminiumteilchen (Ionen und Atome) dar. Dieses Verhältnis ist dem Ionisationsgrad von Aluminium  $\xi_{\text{Al}}$  gleichzusetzen. Ist für einen Betriebsanodenstrom von  $I_B < 60$  A noch ein minimaler Einfluss von  $R_V$  auf den Ionisationsgrad zu erkennen, so verliert sich dieser Einfluss für  $I_B > 60$  A. Die jeweiligen Messwerte für die unterschiedlichen Verdampfungsraten liegen nahezu aufeinander. Deren Mittelwerte sind deswegen zur besseren Darstellung mit einer Linie verbunden. Mit steigendem Betriebsanodenstrom erkennt man einen Anstieg des Ionisationsgrades, der ab  $I_B \approx 120$  linear verläuft. Der hier maximal gemessene Wert für  $\xi_{\text{Al}}$  beträgt ca. 34 %. Das auf Seite 72ff diskutierte asymptotische Verhalten der Sättigungsstromdichte der Al-Ionen zu hohen Betriebsanodenströmen hin wird demnach nicht durch einen hohen Ionisationsgrad des Aluminiums nahe eins verursacht. Das Argument der erhöhten Streuung der Al-Ionen wird durch das hier gezeigte Ergebnis untermauert.

Betrachtet man ausschließlich die Werte von  $\xi_{\text{Al}}$  für  $I_B > 100$  A und approximiert den Verlauf linear, errechnet sich ein theoretischer Betriebsanodenstrom von 570 A um einen Ionisationsgrad von eins zu erreichen. Da jedoch über den weiteren Verlauf des Ionisationsgrades mit dem Betriebsanodenstrom keine Erkenntnisse vorliegen, ist dieser Wert rein theoretischer Natur und besitzt keine praktische Bedeutung.

## 6.2 Eigenschaften plasmagestützt aufgedampfter Aluminiumschichten

In dem folgenden zweiten Ergebniskomplex werden verschiedene Eigenschaften von Al-Schichten auf Kunststoffolie, die mittels Bedampfung mit und ohne Plasmaunterstützung hergestellt wurden, gegenübergestellt. Um die Ergebnisse in einem weiteren Kontext einordnen zu können, wird zusätzlich noch ein Vergleich mit Schichteigenschaften gesputterter Proben hergestellt. Deren ausführlichere Auswertung erfolgt in Kapitel 6.3. Generell werden die Eigenschaften im Folgenden im Bezug zur jeweiligen Schichtdicke diskutiert, ohne dass darauf jedes Mal explizit hingewiesen wird. Auch überspannen die Messwerte oftmals einen sehr großen Wertebereich, wo-

bei gleichzeitig in Teilbereichen relativ kleine Änderungen auftreten können. Um diese Änderungen erkennbar darzustellen, wird teilweise eine doppeltlogarithmische Darstellung der Ergebnisse benutzt.

Falls nicht anders angegeben wurde als Substratmaterial für alle Proben eine 12  $\mu\text{m}$  dicke PET-Folie der Firma MITSUBISHI POLYESTER FILM verwendet. Die Eigenschaften der Folie sind im Anhang B näher beschrieben bzw. können dem entsprechenden Datenblatt [89] entnommen werden. Die Bedampfung der Kunststoffolie mit Aluminium wurde an der Anlage FOBA2 bei unterschiedlichen Beschichtungsparametern (siehe Tab. 6.3) durchgeführt. Ausgehend von den Untersuchungen an der Anlage LB6 wurde der Wertebereich der Parameter so gewählt, dass eine Beeinflussung der Schichteigenschaften zu erwarten ist. Für die Verdampfungsrate  $R_V$  wurde mit  $1 \text{ g min}^{-1}$  der technologisch geringstmögliche Wert gewählt. Um den Einfluss einer höheren Verdampfungsrate zu untersuchen, wurde diese verdoppelt. Eine stärkere Erhöhung wäre nur mit einer Änderung der Verdampferkonfiguration möglich gewesen und wurde deswegen vermieden. Der Betriebsanodenstrom  $I_B$  orientiert sich an dem in Kapitel 6.1.2 ermittelten Grenzwert, ab dem eine Sättigung im Strom der Al-Ionen auftritt. Ein zweiter Wert für  $I_B$  wurde darüber gewählt, um den Einfluss eines intensiveren Plasmas zu untersuchen. Die Bandgeschwindigkeit  $v_B$  wurde über einen größeren Bereich variiert, um eine daraus resultierende breite Variation der Schichtdicke  $d_S$  zu erhalten. Diese überspannt die verschiedenen Stadien nicht geschlossener, vernetzter und geschlossener Schichten nach Kapitel 3.4.1.

### 6.2.1 Untersuchungen der Schichtstruktur

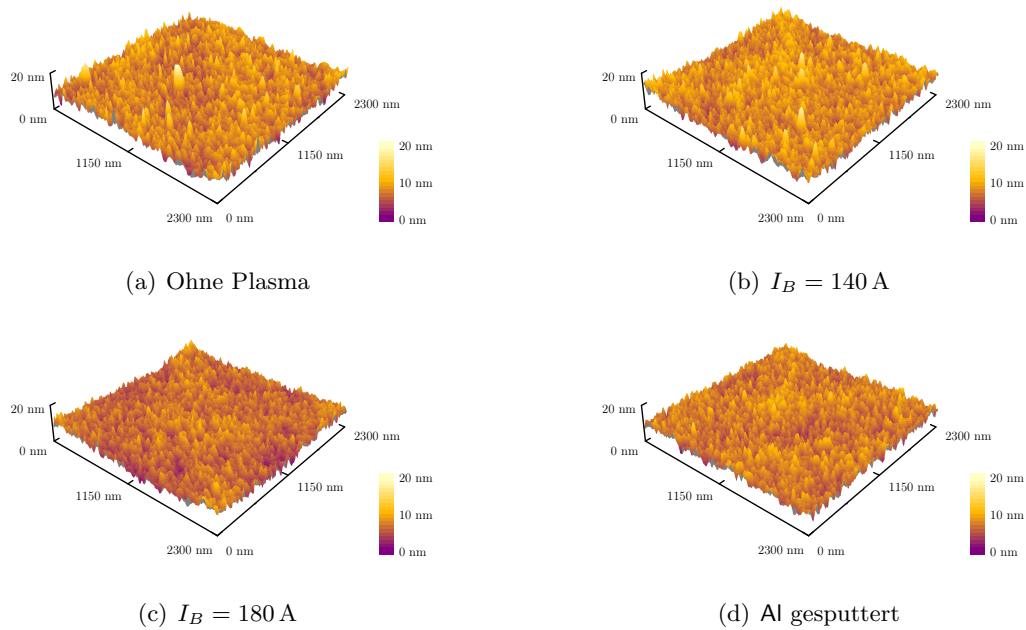
#### AFM-Untersuchungen

Um den Einfluss der Plasmaunterstützung auf die Schichtstruktur beurteilen zu können, wurden an Proben ähnlicher Schichtdicke AFM-Untersuchungen durchgeführt. Die Bilder für eine Bedampfung ohne Plasmaunterstützung und eine mit Plasmaunterstützung bei jeweils  $I_B = 140 \text{ A}$  bzw.  $I_B = 180 \text{ A}$  sind in Abbildung 6.7a–c zu sehen. Ergänzend ist die AFM-Aufnahme einer gesputterten Schicht in Abbildung 6.7d zu sehen.

Aus den aufgenommenen AFM-Messwerten wurden die quadratische Rauigkeit  $R_q$  und die Korngröße (Durchmesser) mittels rechnergestützter Bildauswertung be-

**Tab. 6.3:** Überblick über die Beschichtungsparameter

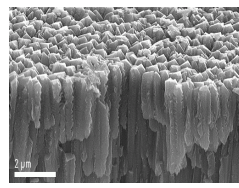
Parameter	Wertebereich
$R_V$ pro Verdampferschiffchen	$1 \text{ g min}^{-1}$ , $2 \text{ g min}^{-1}$
$I_K$ pro Hohlkathode	0 A, 160 A, 220 A
$I_B$ pro Hohlkathode	0 A, 140 A, 180 A
$v_B$	$0, 3 \dots 10 \text{ m s}^{-1}$
$d_S$	$8, 1 \dots 82,5 \text{ nm}$



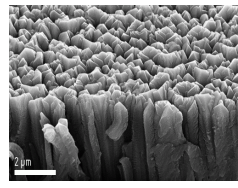
**Abb. 6.7:** Mittels AFM aufgenommene Bilder der Oberflächentopographie aufgedampfter Al-Schichten (a–c), wobei zwischen einer Beschichtung ohne Plasmaunterstützung und Beschichtungen mit Plasmaunterstützung bei verschiedenen Betriebsanodenströmen  $I_B$  unterschieden wird. Zum Vergleich zeigt d) eine AFM-Aufnahme einer gesputterten Schicht. Die Schichtdicken der verschiedenen Proben betragen  $d_S = 52,1 \pm 1,6 \text{ nm}$ .

**Tab. 6.4:** Aus den AFM-Aufnahmen ermittelte Kennwerte

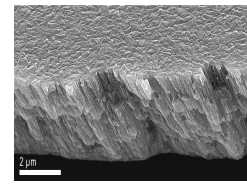
Beschichtungsmethode	$R_q$	Korngröße
ohne Plasma	1,91 nm	52 nm
$I_B = 140 \text{ A}$	1,86 nm	47 nm
$I_B = 180 \text{ A}$	1,71 nm	45 nm
Al gesputtert	1,74 nm	49 nm



(a) Al-Bedampfung  
ohne Plasma



(b) Al-Bedampfung  
ohne Plasma bei  
höherem Druck



(c) Plasmaunterstützte  
Al-Bedampfung

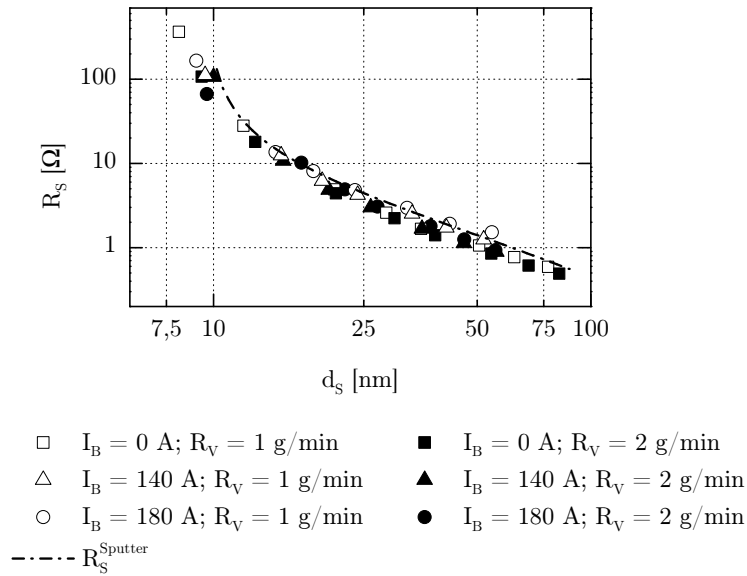
**Abb. 6.8:** Mittels REM aufgenommene Querschnitte von dicken Aluminiumschichten; neben der Plasmaunterstützung wurde auch der Einfluss des Prozessdruckes untersucht

stimmt. Die Vorgehensweise bezüglich der Korngrößen ist in Anhang C näher beschrieben. In Tabelle 6.4 sind die ermittelten Kenngrößen der Schichten geordnet nach ihrer Beschichtungsmethode eingetragen. Es ist zu erkennen, dass neben der Rauigkeit auch die Korngröße mit dem Grad der Plasmaunterstützung abnimmt. Die gesputterte Schicht zeigt eine Rauigkeit, die vergleichbar mit den plasmaunterstützt aufgedampften Proben ist. Die Korngröße ordnet sich zwischen den Werten der plasmagestützt und der ohne Plasma aufgedampften Schicht ein. Das Sputtern und auch das plasmagestützte Bedampfen bewirken gegenüber dem Bedampfen ohne Plasmaunterstützung eine reduzierte Korngröße. Infolge dessen sollten die jeweiligen Schichten insgesamt eine dichtere Struktur aufweisen. Diese Vermutung wird im folgenden Kapitel untersucht werden.

### REM-Untersuchungen

Zur Untersuchung der Schichtdicke wurden Beschichtungen auf einem nichtbewegten Substrat durchgeführt, die in Schichtdicken von ca. 6...10 µm resultierten. Eine Berührung der erzeugten Schichten mit Walzen innerhalb des Bandlaufwerkes fand nicht statt, so dass eine dadurch bedingte Beeinträchtigung ausgeschlossen werden kann. Auf Grund der zu erwartenden thermischen Belastung wurde als Substrat eine 175 µm dicke Folie gewählt. Diese Folie ist vom Typ her nicht mit der Folie identisch, die bei allen anderen Versuchen zum Einsatz kam. Es handelt sich aber ebenfalls um eine PET-Folie, so dass signifikante Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften und Auswirkungen auf die Schichtbildung nicht bestehen.

In Abbildung 6.8 sind REM-Aufnahmen der Querbrüche der hergestellten Schichten zu sehen. Im Gegensatz zu den beiden Beschichtungen ohne Plasmaunterstützung (Abb. 6.8a und b) ist die Schichtstruktur der plasmagestützten Beschichtung, dargestellt in Abb. 6.8c, deutlich feiner strukturiert. Die plasmagestützt abgeschiedene Schicht weist eine geringere Oberflächenrauigkeit und eine dichtere Struktur auf. Eine Porosität wie bei den anderen Schichten ist nicht zu erkennen. Dies steht im Einklang mit den Erkenntnissen, die anhand von AFM-Aufnahmen an dünneren Schichten im vorigen Kapitel gewonnen wurden. Um einen Einfluss des bei der Plasmaunterstützung herrschenden höheren Druckes auszuschließen, wurde während

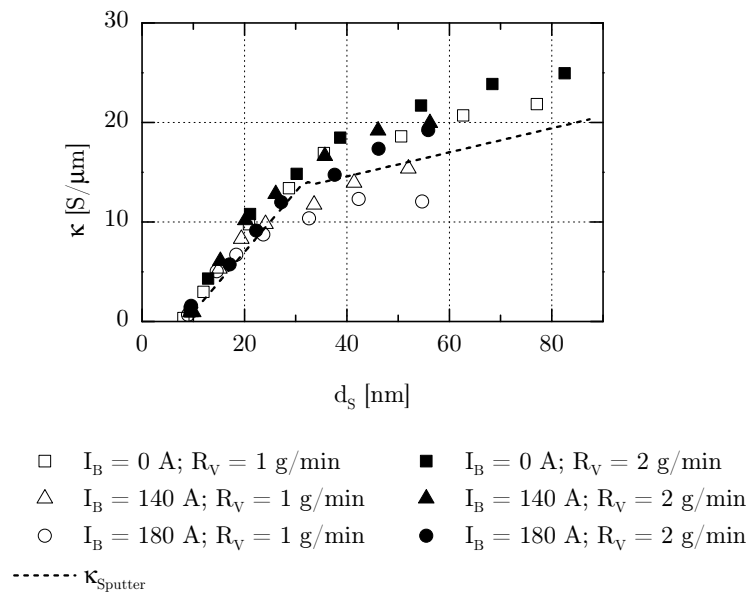


**Abb. 6.9:** Darstellung des Schichtwiderstandes in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit den Parametern  $I_B$  und  $R_V$ , ergänzend ist der Verlauf des Schichtwiderstandes gesputterter Schichten eingetragen

der Bedampfung der Schicht in Abbildung 6.8b durch die Plasmaquellen Argon eingelassen. Die Menge eingelassenen Argons entsprach dabei derjenigen, die bei den Versuchen mit einer Plasmaunterstützung zur Anwendung kam (Volumenfluss pro Plasmaquelle 120 sccm). Eine Plasmaunterstützung jedoch fand nicht statt. Im Vergleich zu den ebenfalls ohne Plasmaunterstützung hergestellten Proben aus Abbildung 6.8a sind nur geringe Unterschiede in der Größe der Kristallite an der Schichtoberfläche und im Querschnitt zu erkennen. Das zusätzlich eingelassene Argon hat demnach keinen signifikanten Einfluss auf die Schichtstruktur, ganz im Gegenteil zur Plasmaunterstützung, die eine deutliche Veränderung der Schichtstruktur bewirkt.

### 6.2.2 Elektrische Eigenschaften

In Abbildung 6.9 ist der elektrische Schichtwiderstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Ergänzend dazu ist der Verlauf der Messwerte gesputterter Proben eingetragen. Generell ist mit einem Anstieg der Schichtdicke eine Verringerung des Schichtwiderstandes zu beobachten. Dieses Verhalten ist insbesondere bei Schichtdicken  $< 12 \text{ nm}$  stärker ausgeprägt als bei dickeren Schichten. Normiert man den reziproken Schichtwiderstand auf die jeweilige Schichtdicke erhält man die spezifische elektrische Leitfähigkeit. In Abbildung 6.10 wurde diese über der Schichtdicke aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass keine der Schichten eine Leitfähigkeit vergleichbar zu der des Bulkmaterials von  $\kappa = 37,7 \text{ S } \mu\text{m}^{-1}$  erreicht. Aus der Literatur ist



**Abb. 6.10:** Darstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit den Parametern  $I_B$  und  $R_V$ , ergänzend ist der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit gesputterter Schichten eingetragen



bekannt, dass Schichten geringer Dicke (hier  $d_S < 100$  nm) eine geringere Leitfähigkeit besitzen, da die Elektronen neben den Streuungen an Korngrenzen insbesondere auf Grund von Streuungen an den Schichtoberflächen in ihrer Ausbreitung behindert werden (z. B. [16, S. 451ff]).

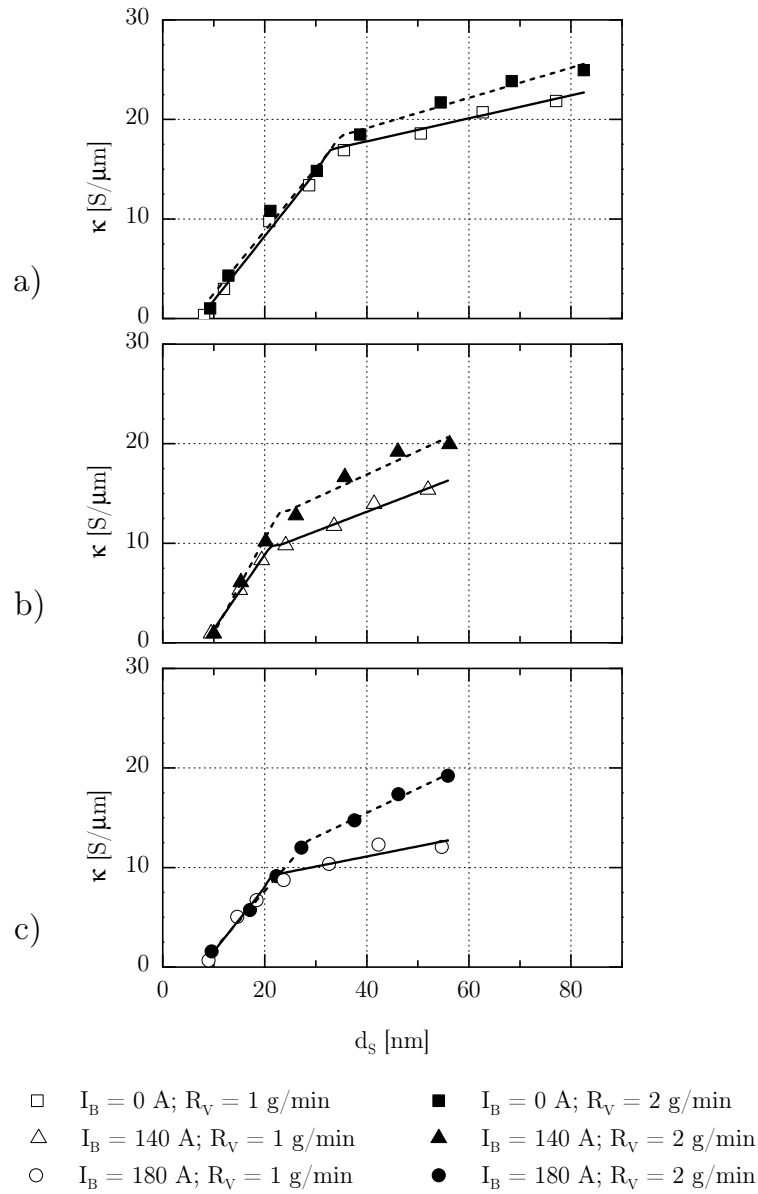
Der Einfluss der Beschichtungsparameter ist in Abb. 6.9 ab einer Schichtdicke von ca. 20 nm deutlich zu erkennen. Dabei zeigen die ohne eine Plasmaunterstützung hergestellten Schichten stets eine höhere Leitfähigkeit als die Schichten, die plasmaunterstützt hergestellt wurden. Weiterhin ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Beschichtungsrate zu bemerken. Die Werte für eine Bedampfung mit einer Verdampfungsrate  $R_V = 2 \text{ g min}^{-1}$  liegen generell über den jeweiligen Werten für eine Bedampfung mit  $R_V = 1 \text{ g min}^{-1}$ .

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Vorhandensein der Plasmaunterstützung und deren Intensität (ausgedrückt durch  $I_B$ ) kann auf die veränderte Schichtstruktur zurückgeführt werden, die sich durch die Wirkung der Plasmaunterstützung einstellt. Wie in Kapitel 6.2.1 gezeigt wurde, verringern sich die Korngrößen in der Schicht, wenn die Bedampfung plasmaunterstützt durchgeführt wurde. Werden die Körner kleiner, bedeutet dies gleichzeitig, dass sich die Flächendichte der Korngrenzen erhöht. An den Korngrenzen wiederum werden die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlichen Elektronen gestreut, ihre Bewegung wird behindert. Die Zunahme der Flächendichte der Korngrenzen resultiert demnach in der festgestellten Reduzierung der Leitfähigkeit.

Wie Abbildung 6.10 weiter zeigt, ist die spezifische Leitfähigkeit der mittels Sputtern hergestellten Proben ungefähr mit der Leitfähigkeit der mit Plasmaunterstützung bei  $I_B = 140$  A und einer Verdampfungsrate von  $R_V = 1 \text{ g min}^{-1}$  aufgedampften Proben zu vergleichen bzw. liegt etwas darüber. Da sich nach den Untersuchungen aus Kapitel 6.2.1 die Korngrößen der gesputterten Proben zwischen denen der ohne und mit Plasmaunterstützung aufgedampften Schichten einordnen, ist dieses Verhalten konsistent zu den bisherigen Überlegungen zum Einfluss der Korngrößen auf die Leitfähigkeit.

Der Einfluss der Beschichtungsrate auf die Leitfähigkeit ist auf den sich dadurch ebenfalls ändernden Einfluss von Restgasen zurückzuführen. Mit steigender Beschichtungsrate verringert sich dieser Einfluss, da pro schichtbildendem Teilchen weniger Restgasteilchen auf dem Substrat auftreten. Da Restgase, wie Wasserdampf, Sauerstoff, Stickstoff etc. mit den schichtbildenden Teilchen (Al) reagieren, entstehen nichtleitende Verbindungen, die ebenso wie die Korngrenzen als Streuzentren der Elektronen fungieren. Die Leitfähigkeit der Schicht wird durch den Einbau von Restgas verringert. Dem entsprechend erhöht sich die Leitfähigkeit, wenn weniger Restgas in die Schicht eingebaut wird. Genau dies zeigen die Messwerte der Leitfähigkeit für eine erhöhte Beschichtungsrate. Ein Einfluss der Beschichtungsrate auf die Korngrößen in der Art, dass die Korngrößen zunehmen, könnte zwar dieses Verhalten auch erklären. Jedoch ist aus der Literatur bekannt, dass sich mit steigender Beschichtungsrate die Korngrößen eher verringern, da eine größere Keimdichte auf dem Substrat generiert wird [90].

In Abbildung 6.11 ist die spezifische Leitfähigkeit getrennt nach unterschiedlichen



**Abb. 6.11:** Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Verdampfungsrate: Die einzelnen Graphen zeigen das Verhalten bei unterschiedlichen Plasmaintensitäten, erzeugt durch unterschiedliche Betriebsanodenströme.

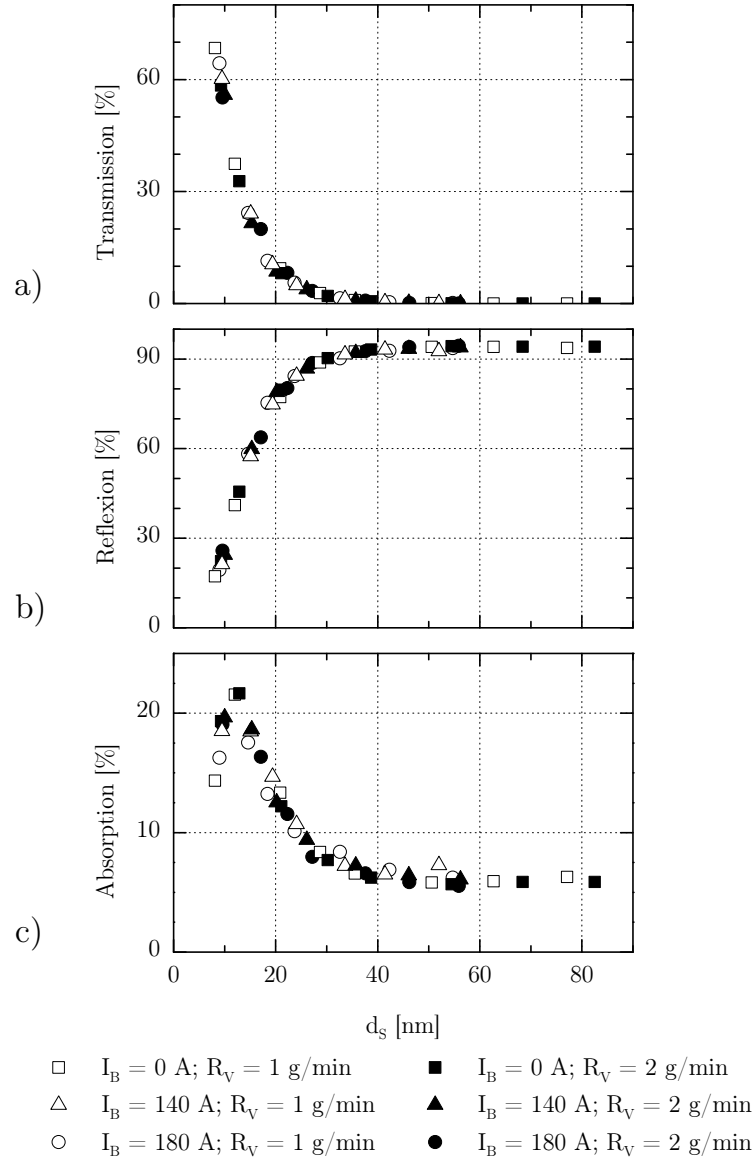
Plasmaintensitäten, d. h. unterschiedlichen Betriebsanodenströmen in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Messungen der jeweils kleinsten Schichtdicke zeigen Leitfähigkeiten nahe Null. Ab Schichtdicken von ca. 9 nm steigt die Leitfähigkeit mit der Schichtdicke an. Solange eine Schicht auf Grund ihrer Dicke aus nicht miteinander verbundenen Inseln besteht, wird eine Stromleitung über größere Strecken weitestgehend verhindert. Erst wenn die einzelnen Inseln zusammenwachsen, kommt es zu einer merklichen Leitfähigkeit [91]. Diese ist bei den hier untersuchten Schichten ab einer Schichtdicke von ca. 9 nm vorhanden. Diese Schichtdicke ist demnach der *Perkolationsschwelle* (siehe Kap. 3.4.1) als der Schichtdicke, bei der alle Inseln über ein Netzwerk miteinander verbunden sind, gleichzusetzen. Ein Einfluss der Plasmaunterstützung auf diese Schwelle ist nicht erkennbar.

Der Wechsel des Anstieges der Kurven bei Schichtdicken größer 20 nm begründet sich mit dem Schichtwachstum (siehe dazu Kapitel 3.4.1 und [60]). Bis zu diesem Punkt ist die Schicht noch nicht geschlossen. Die Zunahme der Leitfähigkeit beruht größtenteils auf der Reduzierung noch nicht beschichteter Flächen. Ab einer Schichtdicke von ca. 20...30 nm erfolgt die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke langsamer. Die Schicht liegt nunmehr komplett geschlossen vor. Durch die Erhöhung der Schichtdicke reduziert sich der Einfluss der Streuung von Leitungselektronen an den Schichtoberflächen, weswegen die spezifische Leitfähigkeit zunimmt. Ein Vergleich der Knickstellen in den Kurven in Abbildung 6.11 nach dem Einsatz der Plasmaunterstützung zeigt, dass sich komplett geschlossene Schichten im Falle der Plasmaunterstützung schon bei geringeren Schichtdicken bilden. Zurückzuführen ist dies auf die durch den Ionenbeschuss generierte höhere Keimdichte (siehe Kap. 3.4.2), die kleinere Korngrößen entstehen lässt.

Die Verdampfungsrate zeigt einen sichtbaren Einfluss auf die Schwelle geschlossener Schichten nur bei der plasmaunterstützten Bedampfung mit einem Betriebsanodenstrom von  $I_B = 180$  A. Für kleinere Verdampfungsraten liegt dort die betreffende Schichtdicke bei niedrigeren Werten (siehe Abb. 6.11c). Wie aus Kapitel 6.1.2 hervorgeht, ist für eine kleinere Verdampfungsrate bei gleichem Betriebsanodenstrom das Verhältnis der Ionen zu den schichtbildenden Teilchen höher. Der gewichtete Energieeintrag ist demnach für die niedrigere Verdampfungsrate höher und lässt kleinere Körner entstehen. Wie Abbildung 6.6 auf Seite 76 zu entnehmen ist, bewirkt eine Änderung der Beschichtungsrate bei  $I_B = 180$  A eine größere Änderung des Energieeintrages als bei  $I_B = 140$  A. Deswegen unterscheiden sich die Schichtdicken in Abbildung 6.11, bei denen geschlossene Schichten vorliegen, für  $I_B = 180$  A etwas deutlicher als für  $I_B = 140$  A.

### 6.2.3 Optische Eigenschaften

Die wellenlängenabhängigen Transmissions- und Reflexionseigenschaften der beschichteten Folien wurden mittels photospektrometrischen Untersuchungen bestimmt. Aus den gemessenen Werten wurde jeweils die Absorption berechnet. Der Mittelwert über einem Wellenlängenbereich von 400...800 nm der gemessenen Größen ist in Abbildung 6.12 in Abhängigkeit von der Schichtdicke der aufgedampften Aluminiumschicht dargestellt.



**Abb. 6.12:** Darstellung der optischen Eigenschaften der bedampften Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke: dargestellt ist der Mittelwert aus einem Spektralbereich von 400...800 nm; a) und b) zeigen die aus Messungen resultierenden Werte der Transmission bzw. Reflexion, c) zeigt die Absorption, errechnet aus Transmission und Reflexion

Ein Unterschied zwischen ohne Plasma bedampften Proben und denen mit Plasmaunterstützung ist hier nicht erkennbar. Generell zeigt sich ein Absinken der Transmission mit der Zunahme der Schichtdicke. Gleichzeitig ist ein Anstieg der Reflexion zu erkennen. Die Reflexion erreicht dabei einen ungefähr konstanten Wert von 93 % bei einer Schichtdicke im Bereich der Schwelle komplett geschlossener Schichten (20...30 nm). Im Gegensatz zu den elektrischen Untersuchungen ist kein Einfluss des Plasmas auf diese Schwelle zu erkennen. Die Berechnung der Absorption zeigt ein lokales Maximum bei ungefähr 12 nm. Dieses lokale Maximum ist auf die Perkolationschwelle zurückzuführen, wie dies in Kapitel 3.4.1 näher erläutert wurde.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der elektrischen Untersuchungen zeigt sich damit die Perkolationschwelle bei einer ähnlichen Schichtdicke. Eine Beeinflussung durch den Einsatz der Plasmaunterstützung ist minimal feststellbar. Dies wird im Einzelnen in Abbildung 6.13 gezeigt. Dort sind die Absorptionen nach dem Grad der Plasmaintensität (gegeben durch die Höhe des Betriebsanodenstromes) geordnet dargestellt. Die Perkolationschwelle verschiebt sich durch den Einsatz der Plasmaunterstützung in einem geringen Maße zu geringeren Schichtdicken. Die jeweils angefütteten Funktionen zeigen für  $I_B = 140$  A bzw. 180 A ein Maximum bei 11,9 nm bzw. 11,8 nm. Für die Kurve ohne Plasmaunterstützung (Abb. 6.13a) findet sich dieses Maximum bei 12,4 nm. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind diese Unterschiede sehr kritisch zu betrachten, jedoch ist ein solches Verhalten durchaus mit den höheren Keimdichten bei der plasmaunterstützten Bedampfung zu erklären.

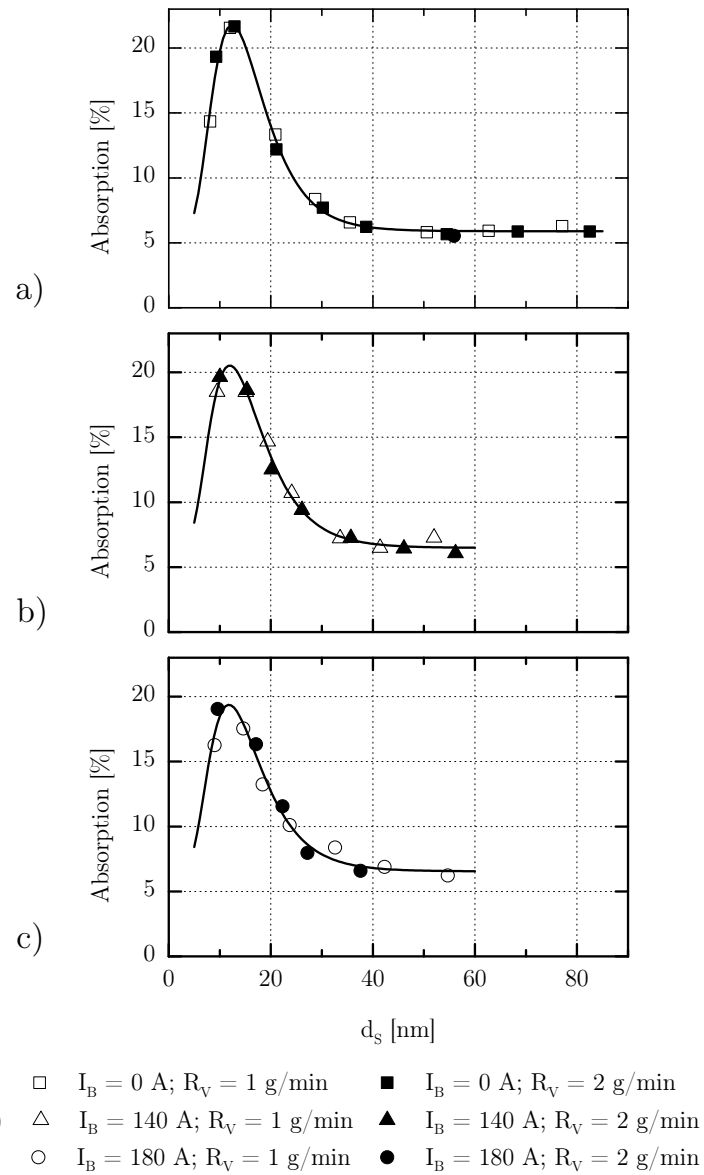
Die optischen Eigenschaften der gesputterten Proben zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu denen der aufgedampften Proben. Auf ihre Darstellung in Abbildung 6.12 wurde deswegen verzichtet.

#### 6.2.4 Permeationseigenschaften

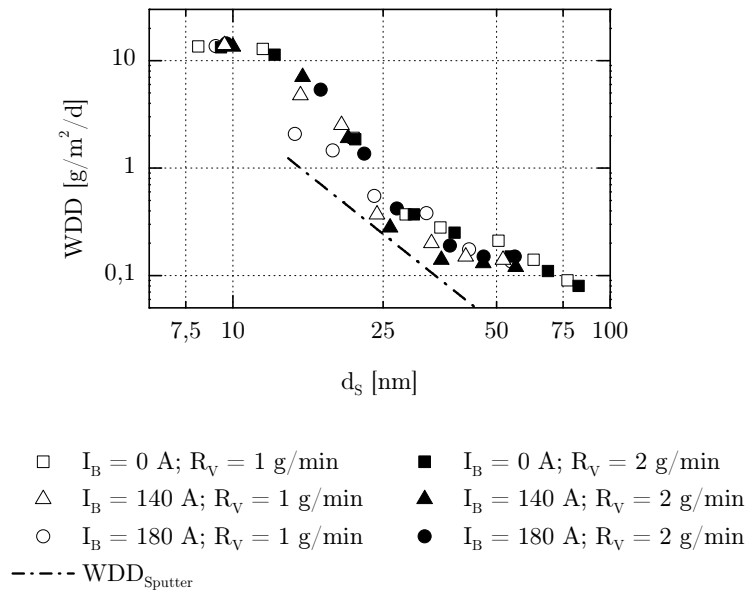
Zur Beurteilung der Permeationsbarriere gegenüber Gasen und Dämpfen wurden die Proben auf ihre Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit hin vermessen. Die Defektgrößen innerhalb der Schicht werden aus der Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit von Wasserdampf abgeschätzt. Abschließend wird die Schichtdickenabhängigkeit der Durchlässigkeit anhand eines einfachen Modells für das Schichtwachstum diskutiert.

##### Wasserdampf

In Abbildung 6.14 sind die Wasserdampfdurchlässigkeiten aller Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke eingetragen. Der Verlauf der Kurven ist mit Darstellungen aus der Literatur qualitativ vergleichbar [61]. Auch quantitativ entsprechen die Messwerte von der Größenordnung her den Angaben in der Literatur [61; 92; 93]. Weitergehende Vergleiche sollen hier jedoch nicht angestellt werden, da die Substrateigenschaften der in der Literatur verwendeten Folien nicht bekannt sind. Auch ist es Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der Plasmaunterstützung zu untersuchen. Ein absoluter Vergleich zu Werten aus der Literatur erscheint nicht sinnvoll.



**Abb. 6.13:** Darstellung der optischen Absorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke für verschiedene Betriebsanodenströme

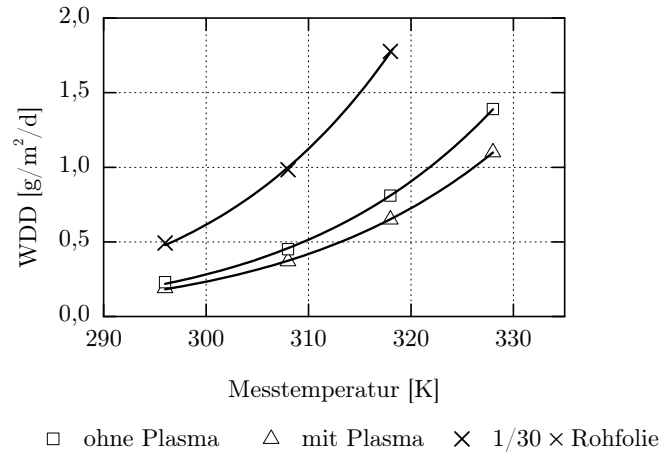


**Abb. 6.14:** Darstellung der Wasserdampfdurchlässigkeit bedampfter Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke: Der gefittete Verlauf der Abhängigkeit gesputterter Proben ist mit eingetragen.

Zwei markante Änderungen des Verlaufes bei ca. 12 nm und 25 nm bis 30 nm sind in Abbildung 6.14 zu erkennen. Eine entsprechende erste Interpretation hinsichtlich der Zuordnung dieser Punkte zur Perkolationschwelle und der Schwelle geschlossener Schichten wurde wieder verworfen. Stattdessen kann dieses Verhalten ausschließlich mit dem Bedeckungsgrad des Substratmaterials begründet werden. Ab Seite 93 werden dazu Simulationsrechnungen vorgestellt werden, die dies verdeutlichen.

Ein Einfluss der Plasmaunterstützung ist nur tendenziell zu erkennen. Die plasmaunterstützt aufgedampften Schichten zeigen meist eine leicht geringere Durchlässigkeit, wobei die niedrigere Plasmaintensität hier von Vorteil zu sein scheint. Im Vergleich zu den bedampften Proben zeigen die gesputterten Schichten stets eine geringere Durchlässigkeit. Die sie bestimmenden Defekte in der Schicht sind demnach in den gesputterten Proben in geringerem Umfang vorhanden als in den aufgedampften.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit wurde an ausgewählten Proben für eine plasmagestützt aufgedampfte Schicht, eine ohne Plasma aufgedampfte Schicht vergleichbarer Schichtdicke und die reine Substratfolie ohne Schicht bei verschiedenen Temperaturen die Wasserdampfdurchlässigkeit gemessen. In Abbildung 6.15 sind die zugehörigen Messwerte in Abhängigkeit von der Messtemperatur aufgetragen. Zur besseren Darstellung sind die Messwerte der Substratfolie durch 30 geteilt worden. Die jeweiligen Kurven wurden mit einer ARRHENIUS-



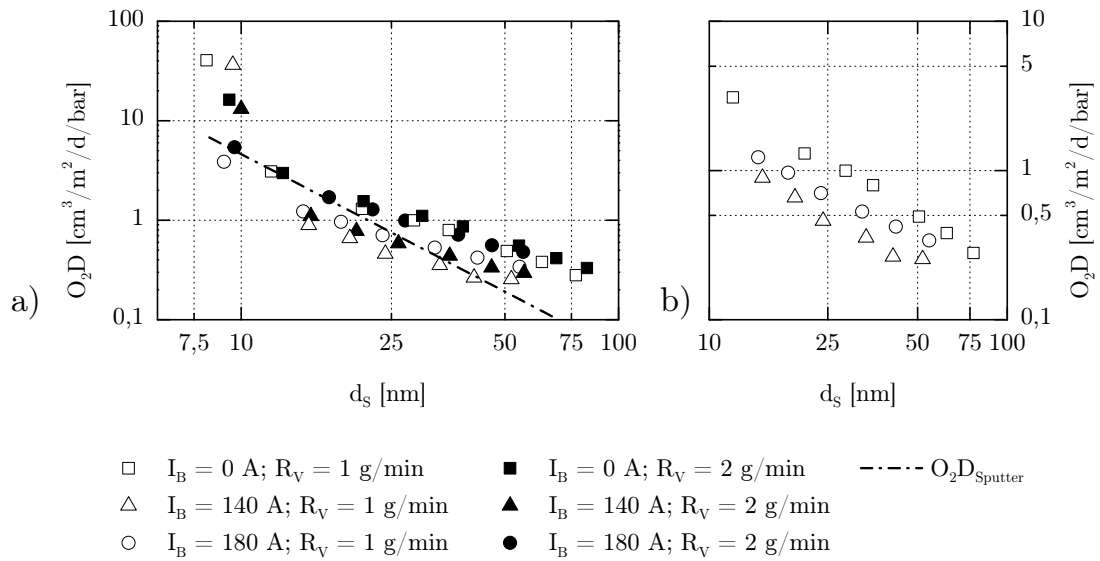
**Abb. 6.15:** Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit; Die Durchlässigkeit der Rohfolie wurde der Skalierung der anderen Werte angepasst und mit dem Faktor  $1/30$  multipliziert. Die jeweiligen ARRHENIUS-Fitfunktionen sind mit eingezeichnet. Die daraus abgeleitete Aktivierungsenergie beträgt für alle drei Funktionen  $E_A = 45,9 \pm 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Funktion der Form

$$D = D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (6.3)$$

angefittet. Danach beträgt die Aktivierungsenergie  $E_D$  jeweils  $45,9 \pm 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Eine Änderung von  $E_D$  zwischen den einzelnen Kurven ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zu bemerken. Nach Kapitel 3.5.2 wäre eine  $\sqrt{T}$ -Abhängigkeit ein Hinweis auf molekulare Strömungen und damit auf Defektgrößen kleiner 10 nm. Die hier vorliegende Abhängigkeit nach ARRHENIUS dagegen resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit der Substratfolie. Diese ist durch die Diffusion innerhalb des Polymers definiert. Die in Kapitel 3.5.2 diskutierte Möglichkeit einer laminaren Strömung als Ursache der ARRHENIUS-Abhängigkeit scheidet als Begründung für das hier beobachtete Verhalten aus, da in der Literatur [61] dafür ein Mindestdefektdurchmesser von ca. 100 nm angegeben wird. Für derartige Defekte wäre die Defektlänge, definiert durch die Schichtdicke, bei den hier betrachteten Proben kleiner bzw. gleich dem Defektdurchmesser. Von einer Strömung kann dann nicht mehr gesprochen werden. Da außerdem die berechneten Aktivierungsenergien der beschichteten Proben ungefähr gleich der der Rohfolie sind, ist die Rohfolie das bestimmende Material für die Temperaturabhängigkeit und nicht die Schicht selber.





**Abb. 6.16:** Darstellung der Sauerstoffdurchlässigkeit bedampfter Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke; der gefittete Verlauf der Abhängigkeit gesputterter Proben ist mit eingetragen: a) Darstellung aller Proben; b) Ausschnittvergrößerung von a), wobei nur die Proben mit einer Verdampfungsrate von  $1 \text{ g min}^{-1}$  eingetragen sind

### Sauerstoff

Die Durchlässigkeit aller Proben gegenüber Sauerstoff ist in Abbildung 6.16a dargestellt. Auch hier zeigt sich mit Zunahme der Schichtdicke eine Verringerung der Durchlässigkeit, wie sie auch schon für Wasserdampf beobachtet wurde. Eine markante Änderung des Verlaufes ist bei ca. 12 nm zu bemerken. Die schon erwähnte Simulation (siehe S. 93ff) der Durchlässigkeit über den Bedeckungsgrad des Substrates kann auch hier als Erklärung für den Verlauf der Kurve herangezogen werden.

Generell zeigt sich für die aufgedampften Schichten unabhängig von einer Plasmaunterstützung, dass bei ansonsten konstanten Versuchsbedingungen die Sauerstoffdurchlässigkeit mit der Verdampfungsrate ansteigt. Die Werte für  $R_V = 2 \text{ g min}^{-1}$  (offene Symbole) sind bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen jeweils größer als die Werte für  $R_V = 1 \text{ g min}^{-1}$  (gefüllte Symbole). Die demzufolge größere Defektdichte bzw. -anzahl in der Schicht bei höheren Verdampfungsraten begründet sich mit der Schichtbildung. Die ankommenden Teilchen werden bekanntermaßen zuerst adsorbiert. Sie können sich anschließend auf Grund ihrer Energie lateral bewegen. Ihr Einbau in die Schichtstruktur erfolgt nur dann optimal, wenn ihnen dafür eine genügend große Zeit zur Verfügung steht. Jedoch nimmt mit steigender Beschichtungsrate diese Zeit ab, da immer mehr Teilchen pro Zeiteinheit auf dem Substrat

auftreffen und sich in ihren lateralen Bewegungen behindern [11, S. 38]. Daraus resultierende Störungen innerhalb der Schichtstruktur können als Diffusionswege dienen bzw. werden vorhandene Schichtdefekte weniger gut durch die Teilchen geschlossen.

Abbildung 6.16a zeigt weiterhin eine Verringerung der Durchlässigkeit von Sauerstoff durch den Einfluss der Plasmaunterstützung. In Abb. 6.16b ist dies in einer Ausschnittvergrößerung für die Proben, die mit einer Verdampfungsrate von  $1 \text{ g min}^{-1}$  hergestellt wurden, noch einmal deutlicher dargestellt. Für einen Betriebsanodenstrom von  $I_B = 140 \text{ A}$  ist die Sauerstoffdurchlässigkeit über einen weiten Schichtdickenbereich am geringsten. Mit steigendem  $I_B$  wird keine weitere Verbesserung der Permeationsbarriere erreicht. Im Gegenteil bewirkt ein Betriebsanodenstrom von  $180 \text{ A}$  wieder eine Erhöhung der Durchlässigkeit. Betrachtet man den Energieeintrag pro schichtbildendem Teilchen als maßgeblichen Einfluss auf die Schichtstruktur, so steht das Ergebnis im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Kapitel 6.1.2. Dort wurde für einen ansteigenden Betriebsanodenstrom eine Zunahme des Ionisationsgrades der auf dem Substrat auftreffenden Aluminiumteilchen festgestellt. Weiterhin haben die elektrischen und strukturellen Untersuchungen einen von der Plasmaintensität abhängigen Einfluss auf die Schichtbildung gezeigt. Da die Veränderungen der Schicht demnach keine Erklärung für die hohe Durchlässigkeit der mit  $I_B = 180 \text{ A}$  aufgedampften Proben sind, wurde das Substratmaterial näher untersucht. In Abhängigkeit vom Betriebsanodenstrom verändert sich die thermische Belastung des Polymers. Degradationserscheinungen innerhalb der Polymerstruktur können auftreten, die eine erhöhte Durchlässigkeit bewirken. Da die Durchlässigkeit des Substrates bestimmend für das Substrat-Schicht-System ist, würde sich eine Veränderung des Polymers direkt auswirken.

Leider ist es aus prozesstechnischen Gründen nicht möglich, die Betriebsanoden an der FOBA2 ohne eine Al-Verdampfung zu betreiben. Eine Messung der Durchlässigkeit am unbeschichteten Substrat, welches aber dem Plasma ausgesetzt war, konnte deswegen nicht durchgeführt werden. Statt dessen wurde versucht, mögliche Veränderungen des beschichteten Substrates mittels Infrarotspektroskopie zu untersuchen. Chemische Bindungen mit einem Dipolmoment absorbieren selektiv IR-Licht mit einer zuordenbaren Wellenlänge. Ändert sich in einer Probe der Anteil einer solchen Bindung im Bezug zu einer anderen, wird dies durch den Vergleich der jeweiligen IR-Spektren qualitativ bestimmbar. Die verschiedenen Bindungstypen in dem verwendeten Polymer PET besitzen eine unterschiedliche Stabilität gegenüber thermischen Einflüssen [94]. Veränderungen des Polymers durch den Einfluss des Plasmas und der Beschichtung müssten demnach durch die IR-Spektroskopie nachweisbar sein [95]. An den beschichteten Proben wurde die Infrarotreflexion von der Substratseite aus gemessen. Die aufgebrachte Aluminiumschicht sorgte dabei nur für eine Reflexion des IR-Lichtes. Der Vergleich der gemessenen Spektren zeigte jedoch keine Veränderungen, die mit der unterschiedlichen thermischen Belastung bei der Beschichtung korrelierten. Auch wurden keine Hinweise auf eine Änderung des Kristallinitätsgrades des Polymers gefunden, die typisch für eine thermische Beeinflussung wären [96; 97].

Die soeben diskutierte Möglichkeit der thermischen Beeinflussung der Substratfo-

lie hätte sich im gesamten Volumen der Folie zeigen müssen. Auf Grund der geringen Dicke der Folie wären Gradienten nicht zu erwarten. Anders verhält es sich bei Schädigungen, die durch einen Teilchenbeschuss auf Grund der im Plasma vorhandenen Ionen und Elektronen entstehen. Diese Schäden bilden sich oberflächennah aus. Da solche Veränderungen nur einen kleinen Teil des Volumens des Polymers betreffen, wären sie darüber hinaus nur schwer mit den IR-Messungen detektierbar gewesen. Aus der Literatur ist zum Beispiel bekannt, dass die Schichthaftung auf dem Substrat durch einen Ionenbeschuss verändert wird. Dies kann zum einen zu einer Erhöhung der Haftung führen, jedoch ist auch eine Verschlechterung durch ein Übermaß an Teilchenbeschuss festgestellt worden [98; 99]. Grenzwerte der Energiedichte für dieses Verhalten liegen in der Größenordnung einiger  $10 \text{ mJ cm}^{-2}$ . In diesem Bereich liegen auch die in dieser Arbeit bei den plasmagestützt hergestellten Proben erzielten Energiedichten in Abhängigkeit von den jeweiligen Prozessbedingungen. Vorstellbar ist demnach eine oberflächennahe Schädigung des Polymers und dadurch bedingt eine in Abhängigkeit von den Plasmaparametern unterschiedliche Anbindung der Schicht an das Polymer, welche Einfluss auf die Durchlässigkeit des Schicht-Substrat-Systems hat.

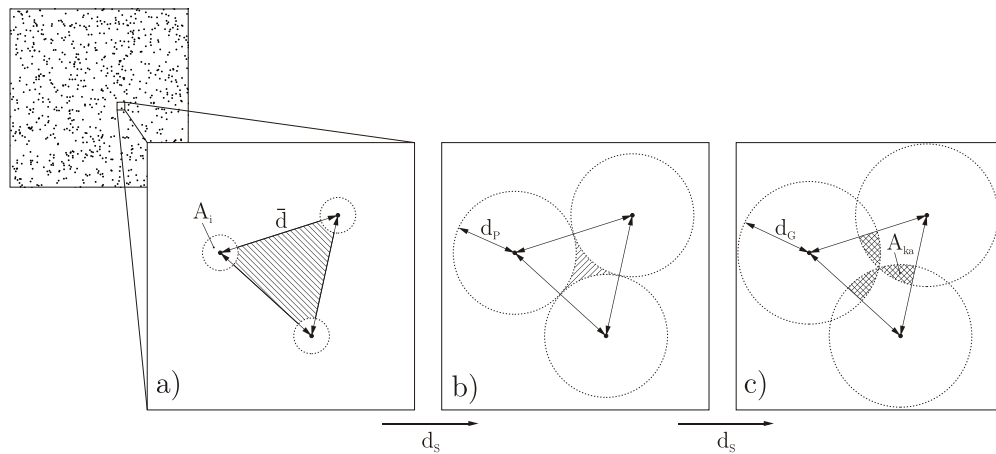
Eine abschließende und erschöpfende Antwort muss der Autor hier schuldig bleiben, da letztendlich der Mechanismus für die mit steigendem Betriebsanodenstrom sich erhöhende Durchlässigkeit nicht gefunden wurde. Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Schichten, aber auch Strukturuntersuchungen der Grenzfläche Substrat-Schicht sollten deswegen Gegenstand weiterer Analysen sein.

Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von Sauerstoff von der Messtemperatur konnte nicht bestimmt werden, da das verfügbare Messgerät keine Variation der Messtemperatur zuließ. In den Untersuchungen zur Wasserdampfdurchlässigkeit wurde festgestellt, dass die Eigenschaften der Substratfolie bestimmend für die thermische Abhängigkeit der Durchlässigkeit sind. In Übereinstimmung damit wird dies auch für die Sauerstoffdurchlässigkeit angenommen. Die Temperaturabhängigkeit von  $O_2D$  sollte also ebenfalls durch eine ARRHENIUS-Funktion beschrieben werden können.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Wasserdampfdurchlässigkeit zeigt der Verlauf gesputterter Proben in Abbildung 6.16 für die Durchlässigkeit von Sauerstoff bei vergleichbaren Schichtdicken größere Werte als die entsprechenden plasmaunterstützt aufgedampfter Schichten. Erst zu dickeren Schichten ( $d_S > 45 \text{ nm}$ ) hin werden die Durchlässigkeiten der gedampften Proben erreicht bzw. unterschritten. Für Sauerstoff als Permeenten besitzen die gesputterten Schichten demnach eine größere Defektdichte als die plasmaunterstützt aufgedampften. Da für die Wasserdampfdurchlässigkeit das Gegenteil zuzutreffen scheint (siehe Abb. 6.14), ist dies ein Hinweis auf unterschiedliche Defekte, die für den jeweiligen Permeenten relevant sind.

### Simulation der Permeationseigenschaften

Wie in Kapitel 3.5 ausgeführt, existieren mehrere Modelle der Permeation durch beschichtete Materialien. In Anlehnung an das dort vorgestellte Bedeckungsmodell



**Abb. 6.17:** Skizze zur Simulation der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_s$ ; die freie Substratfläche ist schräg schraffiert: a) beginnendes Inselwachstum mit  $d_s < d_P$ ; b) die Schichtdicke entspricht der Perkolationschwelle, d.h.  $d_s = d_P$ ; c) die Schicht ist komplett geschlossen ( $d_s = d_G$ ), die überlappenden Bereiche der einzelnen Inseln (gekreuzt schraffiert) bedürfen einer gesonderten mathematischen Behandlung

wird im Folgenden ein einfacher mathematischer Formalismus benutzt, um die beobachteten Verläufe der Durchlässigkeiten in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_s$  zu diskutieren. Folgende Annahmen liegen diesem Modell zu Grunde:

- Es liegt Inselwachstum bei der Schichtbildung vor.
- Die einzelnen Inseln werden als identisch in Größe und Gestalt angenommen. Sie wachsen allseitig von einem Keim ausgehend und haben die Form einer Halbkugel.
- Es existiert eine mittlere Keimdichte, die durch einen mittleren Keimabstand  $\bar{d}$  definiert ist.
- Die Durchlässigkeit des gesamten Schicht-Substrat-Aufbaus  $D_{SS}$  ist die Summe der Durchlässigkeiten der freien Substratfläche und der von einer Schicht bedeckten Fläche.
- Die freie Substratfläche besitzt eine Durchlässigkeit, die der des Polymers  $D_{poly}$  entspricht.
- Die von der Schicht bedeckte Fläche besitzt in Übereinstimmung mit den Modellvorstellungen aus Kapitel 3.5 Defekte. Diese Defekte bewirken eine Restdurchlässigkeit. Da Messungen eine mit der Schichtdicke sinkende Restdurchlässigkeit zeigen, wird dieses Verhalten durch einen schichtdickenabhängigen Term beschrieben.

Für das mathematische Modell hat es sich als wichtig erwiesen, verschiedene Definitionsbereiche für die freie Substratfläche  $A_S^{frei}$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_S$  zu unterscheiden. Dabei sind die Perkolationsschwelle  $d_P$  und die Schwelle geschlossener Schichten  $d_G$  die jeweiligen Grenzwerte für  $d_S$ . Es gilt mit der Fläche des gleichseitigen Dreiecks  $A_0$  mit der Kantenlänge  $\bar{d}$ , der Grundfläche der einzelnen Inseln  $A_i$  und der Fläche der einzelnen Überschneidungen  $A_{ka}$

$$A_S^{frei}(d_S) = \begin{cases} A_0 - \frac{1}{2}A_i & \text{für } 0 \leq d_S \leq d_P \\ A_0 - (\frac{1}{2}A_i - 3A_{ka}) & \text{für } d_P < d_S < d_G \\ 0 & \text{für } d_G \leq d_S. \end{cases} \quad (6.4)$$

Abbildung 6.17 verdeutlicht die verwendeten geometrischen Größen. Die Durchlässigkeit  $D_{SS}$  berechnet sich in Abhängigkeit von  $d_S$  nach

$$D_{SS}(d_S) = \left[ \frac{A_S^{frei}(d_S)}{A_0(\bar{d})} + \left( 1 - \frac{A_S^{frei}(d_S)}{A_0(\bar{d})} \right) A_{Defekt}^{rel}(d_S) \right] D_{poly} \quad (6.5)$$

wobei für  $A_{Defekt}^{rel}(d_S)$  der Zusammenhang

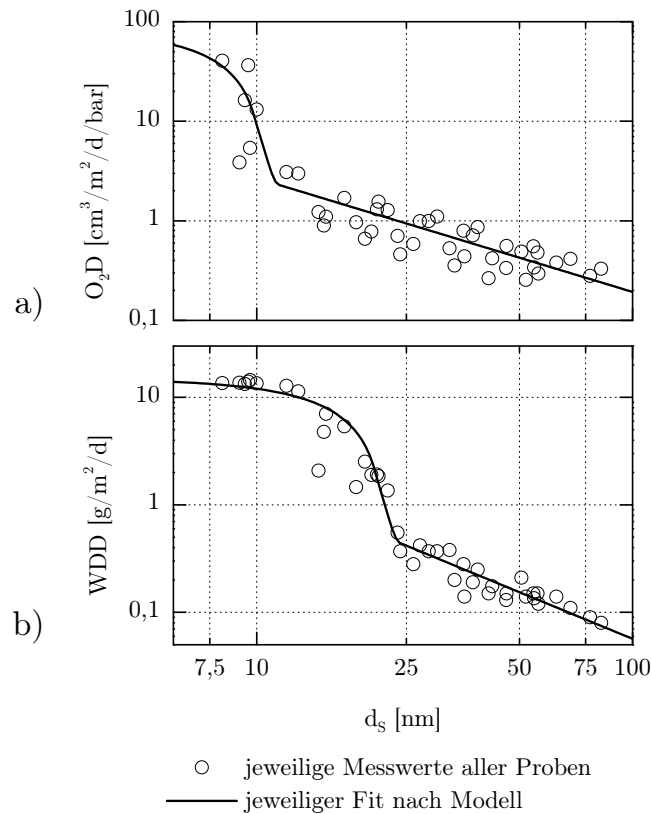
$$A_{Defekt}^{rel}(d_S) = A_{Defekt}^{d_G} \left[ \frac{d_S}{d_G} \right]^{-p} \quad (6.6)$$

aus gemessenen Abhängigkeiten abgeleitet wurde. Der Parameter  $p$  ist dabei ein Maß für das Schließen der Defekte mit steigender Schichtdicke. Für große  $p$  verringert sich demnach die Fläche der Defekte mit steigender Schichtdicke stärker. Der Parameter  $A_{Defekt}^{d_G}$  beschreibt die Fläche der Defekte bei der Schwelle geschlossener Schichten  $d_G$  relativ zur Substratfläche. Für das hier verwendete einfache Modell des Schichtwachstums unterscheidet sich  $d_P$  nur sehr wenig von  $d_G$ . So ist

$$d_G \approx 1,155 d_P. \quad (6.7)$$

Dies folgt aus einfachen geometrischen Überlegungen zur Perkolationsschwelle und zur Schwelle geschlossener Schichten, die im Anhang D.1 näher erläutert werden. Bei realen Schichten sind sehr viel größere Differenzen zwischen den zwei genannten Schichtdicken festgestellt worden. Aus den elektrischen Messungen in Kapitel 6.2.2 leiten sich Unterschiede mit einem Faktor von 2 bis 4 ab. Der Unterschied zwischen dem Modell und realen Messwerten liegt in der Einfachheit des Modells begründet. Angenommen wird ein mittlerer Keimabstand, d. h. alle Keime haben denselben Abstand zueinander. In der Realität ist dies nicht der Fall. Vielmehr besitzen die einzelnen Inseln eine unterschiedliche Größe und einen unterschiedlichen Abstand zueinander. Ein Netzwerk aus Keimen kann sich so schon bei einer geringeren Schichtdicke bilden, wie dies in der Perkolationstheorie<sup>4</sup> beschrieben wird [101].

<sup>4</sup>Die Perkolationstheorie befasst sich mit Strukturen, welche aus Unterstrukturen gebildet werden, wobei die Positionen der Unterstrukturen zufällig festgelegt werden. Weitere Informationen sind in der Literatur zu finden. Eine kurze Einführung ist in [100, S. 41ff] gegeben.



**Abb. 6.18:** Darstellung des Vergleiches simulierter und gemessener Durchlässigkeiten in Abhängigkeit von der Schichtdicke: a) Verlauf der Sauerstoffdurchlässigkeit; b) Verlauf der Wasserdampfdurchlässigkeit; der jeweilige Fit wurde nach Gleichung (6.5) berechnet

Für die gemessenen Durchlässigkeiten aller bedampften Proben wurde jeweils ein gemeinsamer Fit mit dem beschriebenen Modell berechnet. Die Fitparameter für die einzelnen Versuchsreihen sind im Anhang D.2 angegeben. Mit den Mittelwerten der Fitparameter (siehe Tabelle 6.5) wurde jeweils eine Fitkurve für die Sauerstoff- bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit berechnet. Diese Kurven sind in Abbildung 6.18 inklusive aller zugehörigen Messwerte dargestellt.

Wie in Abbildung 6.18 gezeigt wird, beschreibt das Modell die realen Abhängigkeiten sehr gut. Auffallend ist jedoch der unterschiedliche mittlere Keimabstand  $\bar{d}$  für  $O_2D$  bzw.  $WDD$ . Da für die Messung der Durchlässigkeiten nahezu identische Proben verwendet wurden, ist nicht ersichtlich, warum  $\bar{d}$  für die Wasserdampf- und für die Sauerstoffpermeation so stark differieren. Es scheint so, als ob für die Sauerstoffmoleküle die einzelnen Inseln näher zusammen stehen bzw. als ob die freien Flächen zwischen den Inseln kleiner sind.

**Tab. 6.5:** Werte der Fitparameter des simulierten Verlaufes der Durchlässigkeiten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Parameter	$O_2D$ -Fit	$WDD$ -Fit
$\bar{d}$	19,8 nm	41,6 nm
$p$	1,14	1,44
$A_{Defekt}^{d_G}$	2,69 %	2,99 %

Zur Diskussion dieses Phänomens sei noch einmal an die starke Vereinfachung des Modells hinsichtlich des Inselwachstums erinnert. Die einzelnen Inseln werden dabei als gleichgroß und in gleichem Abstand zueinander befindlich angenommen. Daraus folgt, dass auch die freien Flächen zwischen den Inseln immer die gleiche Größe aufweisen. Das reale Wachstum der Schicht jedoch bewirkt unterschiedlich große bedeckte bzw. unbedeckte Flächen. Unterstellt man diesen Flächen eine bestimmte Verteilung ihrer Größen, wie sie allgemein für Defekte in geschlossenen Schichten schon nachgewiesen wurden, findet man einen mathematischen Zusammenhang zwischen den aus den Simulationen hervorgegangen unterschiedlichen Verläufen der Durchlässigkeit von Wasserdampf bzw. Sauerstoff. Man kann dann bei einer gegebenen Verteilung der Größe der freien Substratflächen ein cut-off-Kriterium angeben, welches die Kurve der Wasserdampfdurchlässigkeit in die Kurve der Sauerstoffdurchlässigkeit transferiert. Physikalisch lässt sich dieses cut-off-Kriterium dahingehend interpretieren, dass aus nicht näher bekannten Gründen kleinere Defektflächen für die Sauerstoffmoleküle nicht mehr durchlässig sind. Für Wasserdampfmoleküle jedoch ist die Durchlässigkeit dort weiterhin gegeben. Die Gründe für dieses unterschiedliche Vermögen könnten in der Molekülgröße, in der Polarität der Moleküle oder aber auch in der Fähigkeit zur Kapillarkondensation zu finden sein.

Bei der Auswertung der Permeationsmessungen wurde festgestellt, dass für Wasserdampf die gesputterten Schichten stets eine geringere Durchlässigkeit aufwiesen, als gleichdicke aufgedampfte Schichten. Die Durchlässigkeiten für Sauerstoff zeigten dagegen ein anderes Verhalten. Dort waren teilweise die Messwerte der plasmaunterstützt aufgedampften Schichten geringer als die der gesputterten. Daraus folgt, dass gesputterte Schichten zwar generell weniger kleine Defekte aufweisen als aufgedampfte Schichten, selbst wenn diese mittels Plasmaunterstützung abgeschieden wurden. Größere Defekte jedoch, wie sie für die Sauerstoffdurchlässigkeit bestimmend sind, können zumindest für Schichtdicken kleiner 40 nm eine größere Dichte bei den gesputterten Schichten aufweisen.

Durch elektrische Messungen (siehe Kap. 6.2.2) konnte die Schwelle für geschlossene Schichten in einem Bereich von 20 bis 30 nm gefunden werden. Aus den Werten für  $\bar{d}$  lässt sich die Schichtdicke, ab der geschlossene Schichten vorliegen, auch für die Ergebnisse der Simulation berechnen. Mit  $d_G \approx 1,155 \cdot 1/2\bar{d}$  errechnet sich  $d_G^{H_2O}$  zu ca. 24 nm bzw.  $d_G^{O_2}$  zu ca. 11,4 nm. Aus dem Vergleich der aus den elektrischen Messungen gewonnenen Werte mit denen aus der Simulation ermittelten folgt, dass die Substratbedeckung durch das Schichtwachstum durch die Simulation der Was-

serdampfdurchlässigkeit vergleichsweise gut beschrieben wird. Die Simulation der Sauerstoffdurchlässigkeit hingegen ist dafür nicht geeignet.

Der Parameter  $p$  in Tabelle 6.5 beschreibt wie schon erwähnt die Entwicklung der Schichtdefekte mit der Schichtdicke. Man erkennt aus diesem Parameter, dass sich für die Permeation von Wasserdampf ( $p = 1,44$ ) die Defekte schneller als für Sauerstoff ( $p = 1,14$ ) mit größer werdender Schichtdicke schließen. Auch dieses Verhalten lässt sich mit der realen Größenverteilung der Defekte begründen. UTZ konnte zeigen, dass Defekte in Aluminiumschichten eine Häufigkeitsverteilung ihrer Größe aufweisen, die ein Maximum bei sehr geringen Werten besitzen [61]. Auch von anderen Autoren wurden derartige Verteilungen beobachtet [102]. Als Messmethode kam jeweils die Lichtmikroskopie mit nachfolgender elektronischer Bildverarbeitung zum Einsatz. Interessanterweise konnte UTZ zeigen, dass die gemessene Verteilung stark vom Auflösungsvermögen des Mikroskops abhängt. Mit steigender Auflösung verschiebt sich das Maximum der Verteilung zu kleineren Defektgrößen. Mit anderen Worten ist davon auszugehen, dass auf Grund des beschränkten Auflösungsvermögens der verwendeten Messmethode sehr kleine Defekte nicht erfasst werden und diese aber den Großteil der gesamten Defekte ausmachen. Diese kleinen Defekte werden aber mit steigender Schichtdicke schneller geschlossen, als dies bei den größeren Defekten der Fall ist. Die Anzahl der kleinen Defekte nimmt also relativ zur Anzahl der großen Defekte mit steigender Schichtdicke schneller ab. Die Auswirkung ist das beobachtete raschere Absinken der Wasserdampfdurchlässigkeit gegenüber der Sauerstoffdurchlässigkeit ab der Schwelle der geschlossenen Schichten.

Unter dem Aspekt der unterschiedlichen Defektgrößen, die für die Sauerstoff- bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit entscheidend sind, erklärt sich auch der unterschiedliche Einfluss der Plasmaunterstützung auf diese Größen. Festgestellt wurde die Verringerung der Durchlässigkeit der plasmaunterstützt aufgedampften Schichten nur für den Fall der Sauerstoffpermeation. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wurde nicht signifikant verändert. Wie nun anhand der Simulation geschlossen wurde, sind für die Sauerstoffdurchlässigkeit größere Defekte verantwortlich als für die Wasserdampfdurchlässigkeit. Die Anzahl dieser größeren Defekte wird durch die 'Verdichtung' der Schichtstruktur beim plasmaunterstützten Aufdampfen auf Grund der geringeren Korngrößen und insbesondere der erhöhten Keimdichte reduziert. Weiterhin treten auf Grund der großen Winkelverteilung der auftreffenden Al-Ionen keine bzw. nur unwesentliche Abschattungseffekte auf, die sonst bei einer Bedampfung ohne Plasmaunterstützung zu einer porösen Struktur der Schicht führen. Die Strukturuntersuchungen in Kapitel 6.2.1 zeigen diese Veränderung der Schichtstruktur im Falle der plasmaunterstützten Bedampfung. Jedoch kann die Anzahl kleinerer Defekte nicht bzw. nicht merklich beeinflusst werden. Wo die Grenze zwischen diesen großen und kleinen Defekten zu ziehen ist, kann der Autor nicht angeben. Nach den REM-Aufnahmen auf Seite 80 könnten die Räume zwischen den einzelnen stengelligen Körnern die größeren Defekte darstellen (Abb. 6.8a) und c)). Kleinere Defekte könnten sich dann entlang von Korngrenzen ausbilden (Abb. 6.8c)). Zur quantitativen Klärung der für die Permeation wichtigen Defektgrößen müssten weitere grundlegende Untersuchungen an Modellschichten durchgeführt werden, die jedoch



innerhalb dieser Arbeit nicht zu leisten waren. Vorschläge für weiterführende Untersuchungen sind im Ausblick in Kap. 7.2 angeführt.

## 6.3 Eigenschaften gesputterter Schichten

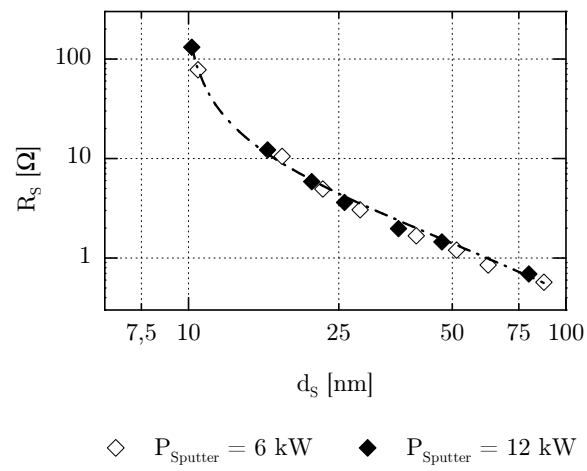
Durch die Plasmaunterstützung beim Bedampfen wird die Energie der schichtbildenden Teilchen erhöht. Die hieraus resultierenden Eigenschaftsänderungen der so hergestellten Schichten wurden in den vorangegangenen Kapiteln behandelt. Andere Beschichtungsmethoden besitzen ebenfalls gegenüber dem Bedampfen ohne Plasmaunterstützung erhöhte Teilchenenergien. Ein Beispiel ist das Magnetronsputtern (Kap. 3.2.2, S. 16). Die in den Abbildungen in Kapitel 6.2 mit eingetragenen Eigenschaften gesputterter Schichten sollen im Folgenden ausführlicher vorgestellt werden. Sie wurden bei jeweils zwei unterschiedlichen Sputterleistungen  $P_{\text{Sputter}}$  abgeschieden um den Einfluss einer unterschiedlichen Beschichtungsrate bewerten zu können. Die Bandgeschwindigkeit wurde in einem Bereich von  $0,475 \dots 14 \text{ m min}^{-1}$  variiert. Daraus resultieren Schichtdicken von ungefähr 10 bis 90 nm. Anhand dieser Größen ist ersichtlich, wie stark sich die Beschichtungsraten von Sputtern und Bedampfen unterscheiden (Vgl. Tab. 6.3). Der Druck des Restgases betrug während der Beschichtungen ca.  $10^{-3} \text{ Pa}$ . Der eigentliche Arbeitsdruck war selbstverständlich durch das zum Sputtern benötigte Argon höher und stellte sich auf einen Wert von ca.  $10^{-1} \text{ Pa}$  ein.

### 6.3.1 Elektrische Eigenschaften

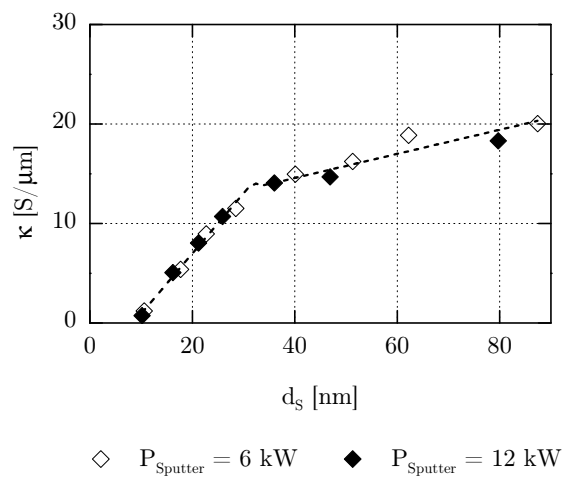
In Abbildung 6.19 zeigt sich die Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Schichtdicke als ein kontinuierlich fallender Verlauf zu hohen Schichtdicken hin. Unterschiede durch die verschiedenen Sputterleistungen sind nicht zu erkennen. Aus dem Schichtwiderstand berechnet, stellt Abbildung 6.20 die spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke dar. Eine messbare Leitfähigkeit zeigt sich ab einer Schichtdicke von ca. 10 nm, welche vergleichbar ist mit der in Kapitel 6.2 gefundenen Perkolationsschwelle für aufgedampfte Schichten. Sie scheint demnach im Rahmen der Messgenauigkeit nicht vom Herstellungsprozess der Schichten beeinflusst zu werden.

### 6.3.2 Permeationseigenschaften

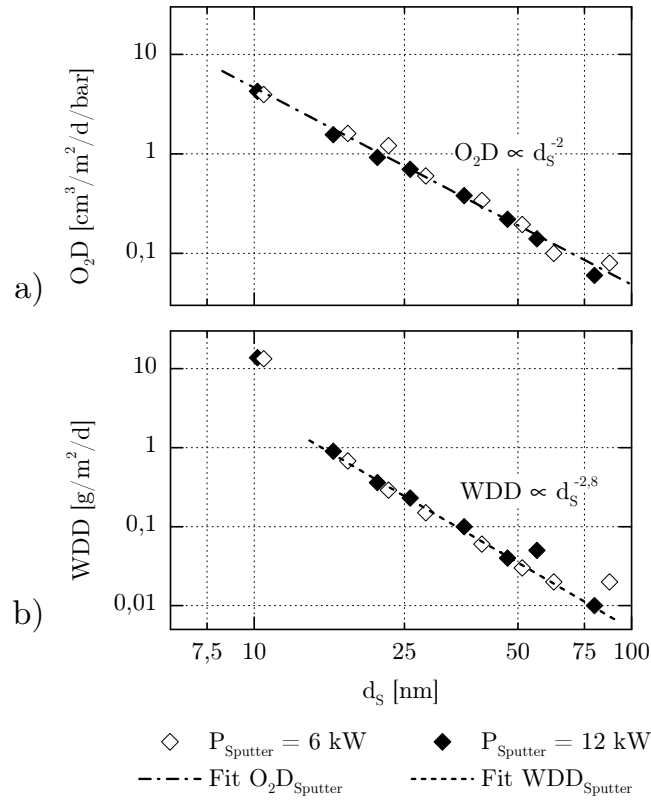
In Abbildung 6.21a und b sind die Durchlässigkeiten von Sauerstoff bzw. Wasserdampf über der Schichtdicke der gesputterten Proben aufgetragen. Mit der Schichtdicke reduziert sich der jeweilige Messwert kontinuierlich. Signifikante Änderungen im jeweiligen Verlauf sind nicht zu erkennen. Ein Einfluss der Beschichtungsrate auf Grund der verschiedenen Sputterleistungen kann nicht festgestellt werden. Die schon aus den Abbildungen im Kapitel 6.2.4 bekannten Fitkurven für die gesputterten Proben sind hier in den jeweiligen Abbildungen ebenfalls eingezeichnet. Auf



**Abb. 6.19:** Darstellung des Schichtwiderstandes gesputterter Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke



**Abb. 6.20:** Darstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit gesputterter Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke



**Abb. 6.21:** Darstellung der Permeationseigenschaften gesputterter Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke: a) Verlauf der Sauerstoffdurchlässigkeit; b) Verlauf der Wasserdampfdurchlässigkeit

Grund der geringen Dichte der Messwerte bei Schichtdicken  $< 30 \text{ nm}$  sind Aussagen zum Verlauf und ein Anfitzen mit dem Permeationsmodell aus Kapitel 6.2.4 nicht möglich. Die eingetragenen Fitkurven sind deswegen nur als der Bereich des Fitmodells zu verstehen, der das Schließen der Defekte mit steigender Schichtdicke ab der Schwelle geschlossener Schichten beschreibt. Die in den Abbildungen angegebenen Proportionalitäten beschreiben den Verlauf qualitativ. Der Exponent (ohne Vorzeichen) entspricht dabei dem Parameter  $p$  des Permeationsmodells. Für die gedampften Proben beträgt  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,44$  bzw.  $p_{\text{O}_2} = 1,14$  (siehe Tab. 6.5). In erster Näherung ist  $p_{\text{sputtern}} \approx 2 \cdot p_{\text{dampf}}$ . Dies gilt unabhängig vom permeierenden Material. Es folgt daraus, dass beim Sputtern vorhandene Schichtdefekte mit steigender Schichtdicke schneller als beim Bedampfen geschlossen werden.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss einer Plasmaunterstützung bei der Aluminiumbedampfung von Polymerfolien untersucht. Betrachtet wurden der technologische Prozess selber und die Eigenschaften der dabei hergestellten Schichten. Zur Erzeugung des Plasmas wurde eine Hohlkathodenbogenentladung benutzt. Dementsprechende Plasmaquellen wurden in einer Bandbeschichtungsanlage installiert. In Kombination mit einem Verdampfer, welcher aus widerstandsbeheizten Schiffchen Aluminium kontinuierlich verdampft, wurden verschieden dicke Aluminiumschichten bei unterschiedlichen Plasmaintensitäten hergestellt und im Weiteren untersucht. Der Herstellung der Aluminiumschichten ging die Charakterisierung des plasmaunterstützten Verdampfungsprozesses voraus. Dazu wurde ein gleichartiges Plasma-Verdampfersystem in einer Laboranlage installiert.

#### Ergebnisse der Prozessuntersuchung

Als grundsätzlicher Unterschied zwischen einer Verdampfung mit und ohne Plasmaunterstützung stellt sich das mit steigendem Ionisationsgrad veränderte Streuverhalten der verdampften Aluminiumteilchen heraus. Auf Grund dessen ändert sich deren Ausbreitungscharakteristik von einer mit einer Vorzugsrichtung behafteten  $\cos^n$ -Verteilung hin zu einer allseitigen Verteilung ohne Vorzugsrichtung. Ein Ergebnis ist dabei die Verringerung der Beschichtungsrate mit dem Anstieg der Plasmaintensität. Die stärker streuenden Al-Ionen gelangen somit nicht in dem Maße auf das Substrat wie ihre atomaren Pendanten. Neben der geringeren Beschichtungsrate wurde mit steigender Plasmaintensität ein asymptotisches Verhalten der Sättigungsstromdichte der Al-Ionen festgestellt. Obwohl im Volumen des Plasmas der Ionisationsgrad des Aluminiums zunimmt, bewirken die mit zunehmender Dichte der Al-Ionen ebenfalls zunehmenden elastischen Stöße zwischen den Ionen, dass relativ zur Gesamtzahl betrachtet immer weniger Al-Ionen auf dem Substrat auftreten. Der eigentlich mögliche Energieeintrag durch die Ionen während des Schichtwachstums verringert sich dadurch.

Eine ausführliche Betrachtung der Ionisationsmechanismen führte zu einem besseren Verständnis der innerhalb des Prozessraumes stattfindenden Prozesse. Da sich große Teilchendichten des Plasmagases Argon und des Verdampfungsmaterials Aluminium an streng voneinander getrennten Orten bilden, sind auch deren Ionisati-

onsmechanismen unterschiedlich. Spielt für die Ionisation von Argon vorrangig der Elektronenstoß unter Einbeziehung höherenergetischer Elektronen nahe der Kathode die entscheidende Rolle, so findet die Ionisation des Aluminiumdampfes vorrangig durch die im Volumenplasma vorkommenden niederenergetischen Elektronen und durch PENNING-Ionisationen statt. Insbesondere für niedrige Elektronentemperaturen unter 3 eV konnte rechnerisch der wichtige Beitrag der PENNING-Ionisationen gezeigt werden. Frühere Untersuchungen zu einer plasmaunterstützten *reaktiven* Bedampfung behandelten dieses Thema bisher nicht.

### Ergebnisse der Schichtuntersuchungen

Mittels Strukturuntersuchungen wurden die mit und ohne eine Plasmaunterstützung aufgedampften Schichten charakterisiert. Die Schichten zeigten durch die Plasmaunterstützung bedingt eine Verringerung der Korngrößen. Zurückzuführen ist dies auf die höhere Keimdichte im Anfangsstadium des Wachstums und die höhere Energie der kondensierenden Al-Teilchen. Die plasmaunterstützt aufgedampften Schichten zeigten weiterhin eine dichte, geschlossene Struktur. Ohne eine Plasmaunterstützung aufgedampfte Schichten wiesen eine typische, nach dem bekannten THORNTON-Diagramm zu erwartende stark kolumnare Struktur auf. Diese unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften spiegelten sich in den weiteren Schichteigenschaften wieder.

So verursachten die geringeren Korngrößen eine Verringerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, da die Leitungselektronen vermehrt an den Korngrenzen gestreut werden. Mit sinkender Beschichtungsrate wurde weiterhin ein Absinken der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit festgestellt, das auf den vermehrten Einbau von Restgasen zurückgeführt wurde. Anhand der elektrischen Eigenschaften konnten geschlossene Schichten schon bei geringeren Schichtdicken beobachtet werden, was aus der erhöhten Keimdichte der plasmaunterstützt aufgedampften Schichten resultierte.

Durch den Einsatz der Plasmaunterstützung wurden die Permeationseigenschaften der Schichten in Abhängigkeit vom Permeanten unterschiedlich verändert. Für gleichdicke Schichten wurde durch die Plasmaunterstützung die Durchlässigkeit von Sauerstoff um ca. 50 % verringert. Die Durchlässigkeit von Wasserdampf wurde jedoch nicht signifikant beeinflusst. Die unterschiedliche Wirkung der Plasmaunterstützung auf die Durchlässigkeit von Sauerstoff bzw. Wasserdampf konnte im Weiteren auf unterschiedliche Defektgrößen zurückgeführt werden, durch die die unterschiedlichen Stoffe permeieren können. Für die Sauerstoffpermeation wichtige große Defekte werden durch die Plasmaunterstützung in ihrer Anzahl verringert. Kleinere Defekte, die vorrangig Wasserdampf zur Permeation nutzen kann, werden dagegen nicht beeinflusst.

Zur Diskussion der Abhängigkeit der Durchlässigkeiten von Sauerstoff und Wasserdampf von der Schichtdicke wurde ein einfaches Modell des Schichtwachstums entwickelt. Dieses beruht hauptsächlich auf der Annahme eines Wachstums gleichartiger halbkugeliger Inseln, die auf dem Substrat einen mittleren Abstand zueinan-

der besitzen. Die Durchlässigkeit wird innerhalb des Modells durch die freien Substratflächen bestimmt. Diese werden einerseits durch eine noch nicht geschlossene Schicht hervorgerufen. Andererseits definieren Defekte innerhalb des Schichtmaterials die Durchlässigkeit, wenn die Schicht komplett geschlossen ist. Das verwendete Modell konnte erfolgreich zur Beschreibung der Durchlässigkeiten angewendet werden. Die Differenzen zwischen dem Verlauf der Durchlässigkeit für Sauerstoff und der für Wasserdampf konnten mit den real vorhandenen Größenverteilungen der Defekte begründet werden. Für den Verlauf der Durchlässigkeiten bei geschlossenen Schichten wurde aus den Messwerten eine  $d_S^{-p}$ -Abhängigkeit abgeleitet und in das Modell eingearbeitet. Der Parameter  $p$  beschreibt dabei, wie gut vorhandene Defekte innerhalb der Schicht mit wachsender Schichtdicke geschlossen werden. Diese Abhängigkeit konnte für die verschiedenen gedampften Proben, aber auch für die gesputterten Proben angewendet werden.

Die optischen Untersuchungen zeigen nur einen minimalen Einfluss der Plasmaunterstützung auf die Eigenschaften der Schichten. Dieser Einfluss äußert sich in einer geringen Verschiebung der Perkolationsschwelle zu geringeren Schichtdicken, wenn die Beschichtung plasmagestützt durchgeführt wurde. Eine Veränderung der Schwelle geschlossener Schichten wurde mit den optischen Untersuchungen nicht festgestellt. Änderungen in den Extremwerten von Transmission und Reflexion wurden ebenfalls nicht gemessen.

Die Schichteigenschaften der gedampften Proben mit und ohne Plasmaunterstützung wurden denen gesputterter Proben gegenübergestellt. Strukturell ordnen sich dabei die Sputterschichten hinsichtlich ihrer Korngrößen zwischen den aufgedampften Schichten ohne Plasmaunterstützung und denen mit einer geringen Plasmainintensität ( $I_B = 140 \text{ A}$ ) ein. Ihre Rauheit ist dagegen vergleichsweise gering und entspricht eher den mit einer hohen Plasmainintensität ( $I_B = 180 \text{ A}$ ) hergestellten Schichten. Betrachtet man geschlossene Schichten mit einer Schichtdicke größer als 30 nm, liegt die elektrische Leitfähigkeit der gesputterten Schichten etwas höher als die der plasmaunterstützt aufgedampften Schichten, wenn diese bei einer geringen Verdampfungsrate hergestellt wurden. Die elektrische Leitfähigkeit der ohne eine Plasmaunterstützung aufgedampften Schicht wird jedoch nicht erreicht.

Die Durchlässigkeit der gesputterten Proben gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf ist für dicke Schichten mit einer Schichtdicke größer 45 nm stets geringer als die der aufgedampften Proben. Für den Permeanten Wasserdampf gilt dies auch für kleinere Schichtdicken, jedoch nicht für Sauerstoff. Dort ist die Durchlässigkeit der Sputterschichten höher, als die der aufgedampften Schichten, insbesondere der plasmaunterstützt hergestellten.

Zusammenfassend zeigen beide Verfahren Sputtern und plasmaunterstützte Bedampfung jeweils spezifische Vor- und Nachteile hinsichtlich ihrer Prozessparameter und der erzielbaren Schichteigenschaften. Das Potenzial metallischer Schichten zum Beispiel hinsichtlich der Permeationsbarriere wird für größere Schichtdicken anhand der gesputterten Schichten deutlich. Andererseits können durch das Bedampfen Schichten hoher elektrischer Leitfähigkeit bei sehr hohen Bandgeschwindigkeiten, d. h. sehr produktiv hergestellt werden.

## 7.2 Ausblick

Innerhalb der Arbeit konnten viele Fragen zu den Auswirkungen der Plasmaunterstützung auf aufgedampfte Aluminiumschichten geklärt werden. Jedoch blieben manche Fragen offen bzw. wurden neue Fragestellungen aufgeworfen. Auch konnten manche Untersuchungen auf Grund von wirtschaftlichen Gründen nicht durchgeführt werden. Unterteilt in einen wissenschaftlichen und einen anwendungsbezogenen Komplex soll im Folgenden ein Ausblick auf noch zu bearbeitende Themen gegeben werden.

### Wissenschaftliche Fragestellungen

Die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit auf Grund der Plasmaunterstützung wurde in der Arbeit vor allem im Zusammenhang mit der Korngröße und etwaigen Verunreinigungen der Schicht diskutiert. Nicht näher betrachtet wurde der Einfluss der Kristallorientierung. In der Literatur finden sich Hinweise, dass eine Änderung der Kristallorientierung zu einer Änderung der inneren Spannungen in der Schicht führen kann. Diese wiederum können sich auf die elektrischen Eigenschaften auswirken [103; 104]. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung könnten Aufschlüsse über die Kristallorientierung geben. Sollten sich durch die Plasmaunterstützung dabei Änderungen ergeben, wäre es vorstellbar, über den Grad der Plasmaintensität die Kristallorientierung in Grenzen zu steuern und an bestimmte Anwendungen anzupassen.

Die Klärung der Frage nach einer verstärkten Verunreinigung der Schichten bei Verwendung der Plasmaunterstützung könnte durch SIMS-Analysen geklärt werden. Um eventuelle Einschlüsse des verwendeten Plasmagases Argon zu detektieren, sollten bei den Untersuchungen andere Sputtergase als Argon eingesetzt werden. Sollten sich größere Mengen Argon in der Schicht finden, könnten Versuche bei einem geringeren Partialdruck von Argon durchgeführt werden. Erreicht werden kann dies durch einen reduzierten Gasfluss durch die Hohlkathode oder verbesserte Vakuumpumpen. Der anschließende Vergleich der Schichteigenschaften würde die Bedeutung solcher Verunreinigungen aufzeigen. Daraus abzuleiten wären dann etwaige Änderungen in der Prozessführung.

Änderungen an der Prozessführung könnten auch in einer Änderung des Plasmagases bestehen. Der Einsatz von Helium oder Neon sollte untersucht werden. Diese Gase zeichnen sich durch höhere Ionisationsenergien aus, die wiederum Einfluss auf die Plasmapotentiale haben. Die auf das Substrat beschleunigten Ionen würden auf Grund dessen höhere Energien aufweisen und den Energieeintrag während des Schichtwachstums steigern. Weiterhin wird durch diese Gase für Aluminium ein zusätzlicher Ionisationsprozess möglich. Ladungstransferkollisionen innerhalb der Systeme  $\text{He}^+ - \text{Al}$  bzw.  $\text{Ne}^+ - \text{Al}$  werden wahrscheinlich, da die jeweiligen Energiedifferenzen  $\Delta E = 0,002 \text{ eV}$  bzw.  $0,006 \text{ eV}$  betragen.

Das vorliegende Plasma wurde vorrangig über aus der Literatur entnommene Kenngrößen und die eigenen Ionenstrommessungen charakterisiert. Unbekannt blie-



ben dabei jedoch mögliche ortsabhängige Plasmaeigenschaften, die durch die punktuell wirkende Plasmaquellen hervorgerufen werden können. Ortsaufgelöste Sondenmessungen nach LANGMUIR wären eine Möglichkeit, die Kenngrößen Elektronentemperatur, Plasma- und Floatingpotential innerhalb des Prozessraumes zu bestimmen. Die im Plasma angeregten Teilchen könnten weiterhin mittels optischer Spektroskopie charakterisiert werden. Die Auswertung einzelner Spektrallinien und deren Intensitäten ermöglicht dabei qualitative und quantitative Aussagen über die im Plasma enthaltenen Teilchenarten. Darüber hinaus könnten Zusammenhänge zu Prozessgrößen hergestellt und damit Optimierungen ausgeführt werden.

Aus den Ergebnissen zur Permeation der beschichteten Folien wurde abgeleitet, dass für Wasserdampf und Sauerstoff unterschiedliche Defektgrößen wichtig sind. Diese qualitative Aussage könnte durch Messung der Durchlässigkeit an Membranen mit definierten Porengrößen quantifiziert werden. Die gemessene Durchlässigkeit an verschiedenen Membranen abnehmender Porengröße sollte sich sprunghaft ändern, wenn die bestimmenden Größen unterschritten werden. Sind die für die Permeation wichtigen Defektgrößen bekannt, könnten gezielt Prozesse zum Beseitigen dieser Defekte eingesetzt werden. Warum die Permeation der verschiedenen Stoffe an bestimmte Defektgrößen gebunden ist, kann durch Messungen an den in der Arbeit hergestellten Proben mit anderen Testgasen/-dämpfen eventuell geklärt werden. Mit  $N_2$ , He oder  $CO_2$  stehen dafür Substanzen zur Verfügung, die verschiedene Molekülgrößen, aber auch einen polaren bzw. unpolaren Aufbau zeigen. Wendet man die in der Arbeit vorgestellte Simulationsmethode auf diese neuen Messwerte an, kann man die sich daraus ergebenden Keimabstände eventuell mit Moleküleigenschaften korrelieren. Gerade im Zusammenhang mit der Forschung an Mehrfachschichten [13], die aus unterschiedlichen Materialien bestehen, würden Erkenntnisse zu den Defektgrößen und diesen zugrundeliegenden Mechanismen Möglichkeiten zur Reduzierung der Durchlässigkeit eines solchen Schichtsystems geben.

### Anwendungsbezogene Fragestellungen

Das Hauptaugenmerk innerhalb der Arbeit wurde auf die Nutzung der erzeugten Schichten als Permeationsbarriere oder in Kondensatoren gelegt. Es sollten jedoch auch weitere Anwendungsfelder ausgemacht werden, um eine vielseitigere industrielle Verwertung des Verfahrens zu ermöglichen. Denkbar sind hier zum Beispiel Textilbeschichtungen zur elektromagnetischen Abschirmung. Auf Grund der großen Winkelverteilung der ankommenden ionisierten Dampfteilchen sollten Abschattungseffekte durch die textile Struktur verringert werden. Die Dampfteilchen könnten dann tiefer in das Gewebe eindringen und die elektrische Leitfähigkeit erhöhen, da Unterbrechungen der Schicht durch Abschattungen geringer werden. Eine weitere Anwendung könnte innerhalb einer Schutzbeschichtung vor Korrosion bestehen. Vorrangig wenn Bauteile in flüssigen Medien zum Einsatz kommen, sollten die dichteren Schichten des plasmaunterstützten Aufdampfverfahrens Vorteile bringen. Da Flüssigkeiten auf Grund ihrer Oberflächenspannung keine derart kleinen Defekte wie Gase oder Dämpfe zur Durchdringung nutzen können, sollte ihre Permeation durch die dich-

teren plasmaunterstützt aufgedampften Schichten verhindert werden. Insbesondere die Ergebnisse der Sauerstoffpermeation und deren Hinweise auf die effektive Verminderung größerer Defekte versprechen hier einen Vorteil.

## Anhang A

### Aluminium – Übersicht wichtiger Stoffeigenschaften

Aluminium	engl. aluminum bzw. aluminium
chemisches Symbol	Al
Ordnungszahl	13
Massenzahl	26,981538
Atommasse	$4,48039231 \times 10^{-26} \text{ kg}$
Dichte (bei 293 K)	$2,702 \text{ g cm}^{-3}$
Elektronegativität	1,5
Ionisationsenergie	
1. $E_I$	5,9858 eV
2. $E_I$	18,828 eV
3. $E_I$	28,447 eV
spezifische elektrische Leitfähigkeit	$37,7 \text{ S } \mu\text{m}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	$237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmekapazität	$900 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
Schmelztemperatur	$660,37^\circ\text{C}$
Siedetemperatur	$2519^\circ\text{C}$
Schmelzenergie	$1,079 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$
Verdampfungsenergie	$2,934 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$
Zerstäubungsenergie	$3,2401 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$
Kristallstruktur	kubisch flächenzentriert
Atomradius	$1,82 \text{ \AA}$
Ionenradius	$0,54 \text{ \AA}$



# Anhang B

## Eigenschaften der Substratfolie

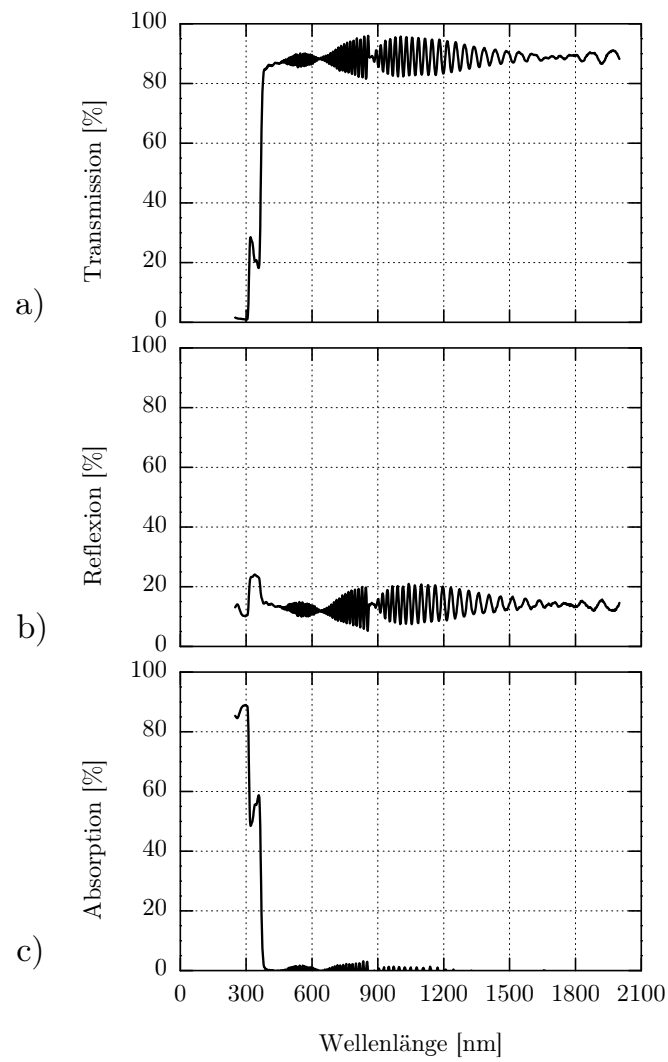
Eigenschaft	Einheit	Messwert	Messmethode	Messbedingungen
Mechanische Eigenschaften				
Zugfestigkeit	N mm <sup>-2</sup>	230 (MD <sup>1</sup> ) 260 (TD <sup>2</sup> )	ISO 527–1-2	Geschwindigkeit 100 % min <sup>-1</sup> 23 °C, 50 % r.F.
Bruchdehnung	%	110 (MD) 90 (TD)		
Elastizitätsmodul	N mm <sup>-2</sup>	4400 (MD) 5100 (TD)		
Thermische Eigenschaften				
Schrumpf	%	1,3 (MD) 0,1 (TD)	DIN 40634	150 °C, 15 min
Optische Eigenschaften				
Trübung	%	< 1,5	ASTM-D 1003-61 Methode A	
Glanz	%	ca. 200	DIN 76530	
Oberflächeneigenschaften				
Mittlere Rauhtiefe	nm		DIN 4762	cut off 0,25 mm
Standardseite (S)		60		
Funktionsseite <sup>3</sup> (F)		20		
Reibungskoeffizient				
S-S		0,4	DIN 53375	
S-F		0,4		
F-F		blockt		
Physikalisch-Chemische Eigenschaften				
Dichte	g cm <sup>-3</sup>	1,4	ASTM-D 1505-68 Methode C	23 °C
Permeationseigenschaften <sup>4</sup>				
<i>O<sub>2</sub>D</i>	cm <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>	85,4	DIN 53380-3	23 °C; 0 % r.F.
<i>WDD</i>	g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	14,8	DIN 53122-2	23 °C; 0 → 85 % r.F.

<sup>1</sup>MD – machine direction: in Laufrichtung

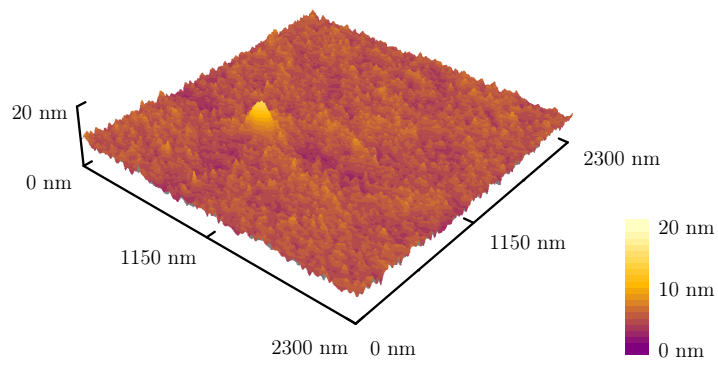
<sup>2</sup>TD – transverse direction: quer zur Laufrichtung

<sup>3</sup>In dieser Arbeit wurde stets die Funktionsseite als Beschichtungsseite genutzt.

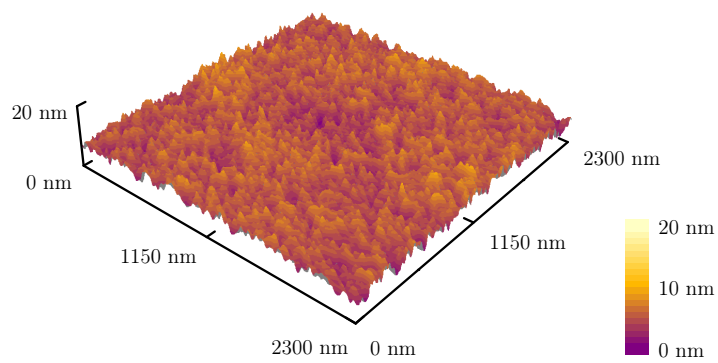
<sup>4</sup>eigene Messungen



**Abb. B.1:** Darstellung der optischen Eigenschaften der Substratfolie: Gemessen wurde die Transmission und die Reflexion. Die Absorption wurde aus den gemessenen Größen berechnet. Die Schrittweite der Wellenlänge  $\Delta\lambda$  beträgt 2 nm.



(a) Standardseite



(b) Funktionsseite

**Abb. B.2:** Darstellung der Topographie der zwei Seiten der Substratfolie als Ergebnis von AFM-Aufnahmen





## Anhang C

### Details zur Korngrößenbestimmung

Aus den Messungen mittels AFM wurden Bilder der Oberfläche der Proben generiert. Diese Bilder wurden im Weiteren mit dem Bildverarbeitungsprogramm IMAGEJ<sup>1</sup> analysiert. Abbildung C.1 zeigt die verschiedenen Stadien der Analyse. In einem ersten Schritt wurden die Bilder lokal normalisiert. Das bedeutet, dass durch die Welligkeit des Substrates hervorgerufene Helligkeitsunterschiede entfernt werden. Die Parameter dieses Filters wurden so gewählt, dass Einzelheiten der Topographie der Schichtoberfläche erhalten bleiben. Im nächsten Schritt wurde ein so genannter Wasserscheiden-Algorithmus angewendet. Dieser beginnt bei einem beliebigen Pixel des Bildes und ermittelt den Gradienten der Helligkeitsänderung im Bezug zum Nachbapixel in allen Richtungen. Im weiteren Vorgehen werden wiederum die Gradienten zu den nächsten Nachbapixel bestimmt. Ändert sich das Vorzeichen des Gradienten nicht, so gehören die bis dahin betrachteten Pixel zu einem Objekt und der Vorgang wird fortgesetzt. Tritt ein Vorzeichenwechsel auf, wird der Übergang zwischen den Pixeln als Trennung zweier Objekte angenommen. Das zuletzt geprüfte Pixel ist dann Ausgangspunkt für ein weiteres Objekt. Wenn alle Pixel des Bildes einem Objekt zugeordnet sind, werden die gefundenen Objekte gezählt und verschiedene Kennwerte der Objekte ermittelt (siehe dazu Tab. C.1). Unter anderem wird auch die Fläche des jeweiligen Objektes ausgegeben. Normiert auf die Skalierung des Bildes kann der mittlere Durchmesser des Objektes berechnet werden. Ausgehend von den mittleren Durchmessern aller Objekte wurde eine Häufigkeitsverteilung dieser Werte berechnet. Diese Verteilung wurde durch eine Log-Normal-Funktion nach

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} \cdot \exp\left(-\frac{\left[\ln \frac{x}{x_c}\right]^2}{2w^2}\right) \quad (\text{C.1})$$

---

<sup>1</sup>ImageJ ist ein frei verfügbares quelltextoffenes Bildverarbeitungsprogramm, welches unter der Laufzeitumgebung JAVA der Firma SUN MICROSYSTEMS arbeitet. IMAGEJ hat seine Wurzeln im medizinischen Bereich und ist über seine Macro- und PlugIn-Schnittstelle nahezu beliebig erweiterbar. Das Programm kann unter der Internet-Adresse <http://rsb.info.nih.gov/ij/> bezogen werden. Für die Analyse der Korngrößen wurde das Watershed-PlugIn von DANIEL SAGE verwendet. Dieses kann unter <http://bigwww.epfl.ch/sage/soft/watershed/> heruntergeladen werden.

**Tab. C.1:** Auszug aus der Ergebnisdatei des Wasserscheiden-Algorithmus

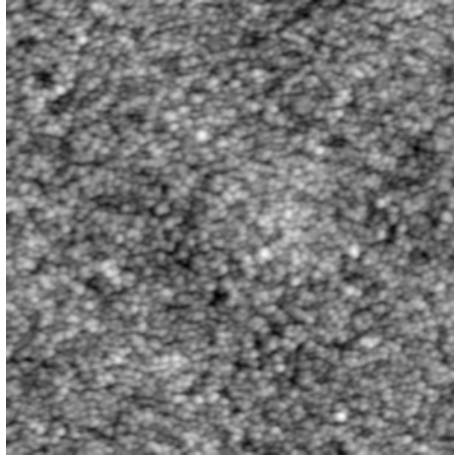
Slice	Basins	XG	YG	Min. X	Min. Y	Min. Value	Volume	Area	Perimeter	Max
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
1	255	199.87	95.43	194	99	35	8297	69	75	191
1	256	267.61	277.95	271	275	57	5837	44	56	191
1	257	292.25	222.86	287	225	56	6817	51	71	191
1	258	22.62	221.44	18	216	39	8702	68	70	190
1	259	26.40	116.27	23	121	25	11043	82	81	190
1	260	32.23	290.03	36	289	83	3884	35	49	190
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

angefittet, wobei  $y_0$  einen Offset darstellt,  $A$  die Fläche unter der Kurve für  $y_0 = 0$  angibt,  $w$  ein Maß für die Peakbreite der Kurve ist und  $x_c$  den Median<sup>2</sup> der Kurve beschreibt. Das Maximum der Kurve ist bei  $x = x_{max}$  zu finden und charakterisiert im hier betrachteten Fall die in der Probe am häufigsten vorkommenden Korngrößen. Zwischen dem Median  $x_c$  und  $x_{max}$  besteht der Zusammenhang  $x_{max} = x_c \cdot e^{-w^2}$ . Für die Auswertung in Kapitel 6.2.1 wurde jedoch nicht  $x_{max}$  herangezogen, sondern es wurde aus den Parametern der Erwartungswert  $x_E$  der Funktion berechnet. Er ist dem arithmetischen Mittel vergleichbar, beschreibt also den Mittelwert der nach ihrer Häufigkeit gewichteten Punkte der Funktion. In Abhängigkeit von  $x_c$  berechnet sich der Erwartungswert mit  $x_E = x_c \cdot e^{1/2w^2}$ .

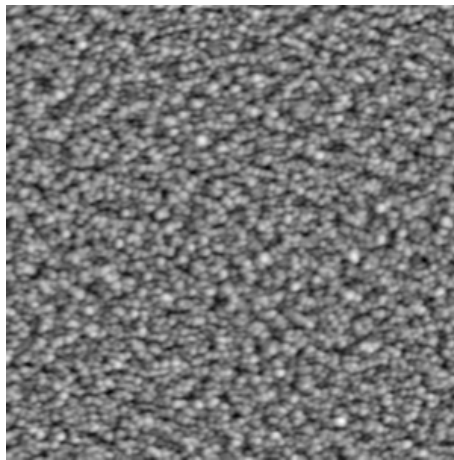
<sup>2</sup>Der Median einer Verteilung  $F(x)$  ist der Wert  $x_c$  für den gilt:

$$\int_{-\infty}^{x_c} F(x) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x).$$

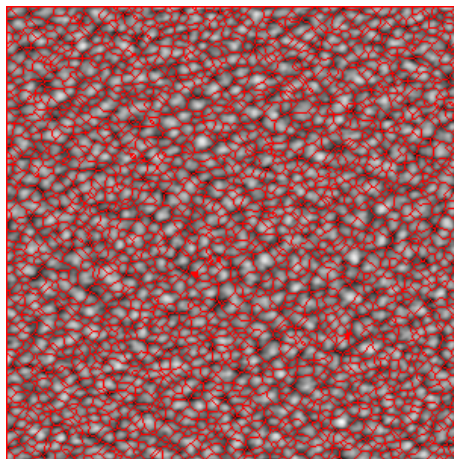
Er teilt damit  $F(x)$  in zwei Hälften gleichen Flächeninhaltes.



(a) Original



(b) Lokal normalisiert



(c) Ergebnis nach Korntrennung

**Abb. C.1:** Dargestellt sind die einzelnen Phasen der Bildverarbeitung zur Bestimmung der Korngrößen. In a) ist das Original dargestellt. Die durch die Welligkeit der beschichteten Folie hervorgerufenen Unterschiede in der Helligkeit des Bildes werden durch eine lokal begrenzte Normalisierung entfernt. Die Einzelheiten der Schichttopographie bleiben dabei im Bild erhalten. Das Ergebnis ist in b) zu sehen. Nach Ausführung des Wasserscheiden-Algorithmus stellen sich die einzelnen Körner getrennt voneinander dar (siehe c) und können hinsichtlich ihrer Größenverteilung analysiert werden.



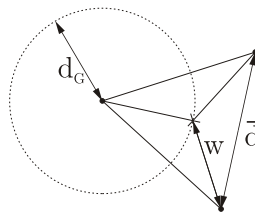
## Anhang D

### Weiterführendes zum verwendeten Permeationsmodell

#### D.1 Erläuterungen und Ableitungen zur Geometrie des Modells

Das verwendete Modell für die Berechnung der Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Schichtdicke  $d_S$  beruht unter anderem auf der Annahme eines mittleren Keimabstandes  $\bar{d}$ . Dies ist auf Seite 93ff erläutert. Weiterhin gilt, dass der Radius der Keime auf Grund der angenommenen Halbkugelform gleich der Schichtdicke ist. Durch das einfache geometrische Modell bedingt, hängen die Perkolationsschwelle  $d_P$  und die Schwelle der geschlossenen Schichten  $d_G$  unmittelbar zusammen. In Abbildung D.1 sind die relevanten Größen  $\bar{d}$ ,  $d_P$  und  $d_G$  noch einmal skizziert. Darüber hinaus ist mit  $w$  der Abstand zwischen den Eckpunkten des gleichseitigen Dreiecks und dem Schnittpunkt der Winkelhalbierenden bezeichnet. Trivial ist, dass die Schicht perkoliert, wenn die Schichtdicke genau der Hälfte des mittleren Keimabstandes entspricht. Dann berühren sich die einzelnen Keime und bilden so ein Netzwerk über größere Entfernungen. Eine geschlossene Schicht bildet sich aus, wenn die Schichtdicke, also der Keimradius, gleich  $w$  ist. Über den Sinussatz lässt sich  $w$  berechnen mit

$$w = \bar{d} \cdot \frac{\sin 30^\circ}{\sin 120^\circ}, \quad (\text{D.1})$$



**Abb. D.1:** Skizze zur Geometrie des Permeationsmodells; eingezeichnet sind der mittlere Keimabstand  $\bar{d}$ , der Radius der Keime an der Schwelle geschlossener Schichten  $d_G$  und der Abstand der Eckpunkte des Dreiecks zum Schnittpunkt der Winkelhalbierenden  $w$ .

wobei sich die jeweiligen Winkel aus der Geometrie ergeben. Mit  $\bar{d} = 2d_P$  und  $d_G = w$  errechnet sich

$$d_G = 2d_P \cdot \frac{\sin 30^\circ}{\sin 120^\circ} = \frac{1}{\sin 120^\circ} d_P \approx 1,155 d_P. \quad (\text{D.2})$$

## D.2 Fitparameter des Permeationsmodells für die einzelnen Versuchsreihen

$R_V$ g min <sup>-1</sup>	$I_B$ A	$D_{poly}$ cm <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> bzw. g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	$R^2$	$\bar{d}$ nm	$p$	$A_{Defekt}^{d_G}$ %
Parameter für $O_2D$						
1	0	85,4	0,99997	20,6	1,32	3,60
2			0,99993	19,2	1,18	4,14
1	140		1	23,7	1,16	1,15
2			0,99998	20,5	1,07	1,67
1	180		0,99977	16,8	1,02	2,16
2			0,99992	18,0	1,10	3,44
$O_2D$ -Mittelwerte		85,4	$1 \pm 0,00006$	$19,8 \pm 1,8$	$1,14 \pm 0,08$	$2,69 \pm 1,03$
Parameter für $WDD$						
1	0	14,8	0,98878	41,9	1,45	3,57
2			0,9939	42,2	1,47	3,50
1	140		0,91913	41,0	1,42	2,62
2			0,98765	40,6	1,41	2,15
1	180		— <sup>1</sup>			
2			0,96718	42,3	1,45	3,11
$WDD$ -Mittelwerte		14,8	$0,97 \pm 0,023$	$41,6 \pm 0,6$	$1,44 \pm 0,02$	$2,99 \pm 0,48$

<sup>1</sup>Fitmodell nicht konvergent

# Anhang E

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

### E.1 Abkürzungen

bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
d. h.	das heißt
et al.	und andere
ff	und fortfolgende
inkl.	inklusive
s. o.	siehe oben
s. u.	siehe unten
u. a.	unter anderem
z. B.	zum Beispiel

Abb.	Abbildung
Abh.	Abhängigkeit
Bd.	Band
Diss.	Dissertation
Hrsg.	Herausgeber
Nr.	Nummer
S.	Seite
Tab.	Tabelle

### E.2 Symbole

$\alpha$	Winkel
$\beta$	Winkel
$\kappa$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\lambda$	Mittlere freie Weglänge

$\lambda_D$	DEBYE-Länge
$\ln \Lambda$	COULOMB-Logarithmus
$\nu$	Stoßfrequenz
$\xi$	Ionisationsgrad
$\Pi$	Permeabilität
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt
$\tau$	Zeit zwischen zwei Stößen
$\Phi$	elektrisches Potential
$d\omega$	Raumwinkel
$c$	Konzentration
$d$	Dicke, Abstand bzw. Durchmesser
$\bar{d}$	Mittlerer Keimabstand
$j$	Ionenstromdichte
$m$	Masse
$n$	Teilchendichte bzw. freier Parameter
$p$	Druck bzw. Koeffizient einer Fitfunktion
$r$	Abstand bzw. Radius
$s$	Spitzenabstand bei der Vierpunktmessung
$t$	Zeit
$u$	Teilchengeschwindigkeiten
$v_B$	Substratgeschwindigkeit
$w$	Maß für die Peakbreite der Log-Normal-Funktion
$x$	unabhängige Größe bzw. Laufkoordinate
$x_c$	Median der Log-Normal-Funktion
$x_E$	Erwartungswert der Log-Normal-Funktion
$x_{max}$	x-Koordinate des Maximums der Log-Normal-Funktion
$y$	abhängige Größe
$y_0$	Offset der Log-Normal-Funktion
$A$	Fläche bzw. Koeffizient einer Fitfunktion
$C_S$	Ionenschallgeschwindigkeit
$D$	Durchlässigkeit
$E$	Energie
$I$	Elektrische Strom



$Kn$	Knudsenzahl
$N$	Teilchenzahl
$N_D$	Plasmaparameter
$O_2D$	Sauerstoffdurchlässigkeit
$P$	Permeationskoeffizient bzw. elektrische Leistung
$R$	Elektrischer Widerstand bzw. minimaler Abstand zum Probenrand bei der Vierpunktmessung
$R^2$	Korrelationskoeffizient
$R_B$	Beschichtungsrate
$R_q$	quadratische Rauigkeit
$R_V$	Verdampfungsrate
$T$	Temperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_S$	Substrattemperatur
$V$	Volumen
$WDD$	Wasserdampfdurchlässigkeit
$Z$	Wandstoßzahl

### E.3 Indizes

$0, 1, 2, \dots$	bestimmter numerischer Index
$+$	positiv geladen
$-$	negativ geladen
<i>dampf</i>	durch Bedampfen hergestellt
<i>e</i>	Elektron
<i>elast</i>	elastischer Stoß
<i>f</i>	Teilchen einer Art
<i>frei</i>	nicht von Schicht bedeckt
<i>ges</i>	Gesamtheit aller auftretenden Zustände
<i>i</i>	unbestimmter numerischer Index
<i>ii</i>	Vorgänge zwischen zwei Ionen
<i>ka</i>	überlappende Bereiche
<i>kin</i>	kinetisch
<i>krit</i>	kritischer Punkt bei Gasen
<i>max</i>	Maximum
<i>meta</i>	metastabiler Zustand

<i>poly</i>	Polymer
<i>sputter</i>	durch Sputtern hergestellt
<i>t</i>	Teilchen einer Art
<i>th</i>	thermisch
<i>Al</i>	Aluminium
<i>Ar</i>	Argon
<i>B</i>	Betriebsanode
<i>Beschich</i>	Zustand in der Beschichtungskammer
<i>Exc</i>	Ladungstransfer
<i>Fl</i>	Floating
<i>G</i>	Schwelle geschlossener Schichten
<i>I</i>	Ion
<i>K</i>	Kathode
<i>MC</i>	Monte-Carlo-Methode
<i>N</i>	Neutralteilchen
<i>P</i>	Perkolationsschwelle
<i>Penning</i>	PENNING-Ionisationen
<i>Pl</i>	Plasma
<i>S</i>	Schicht
<i>Sat</i>	Sättigung, oberer Grenzwert
<i>SS</i>	Schicht-Substrat-Verbund
<i>Wickel</i>	Zustand in der Wickelkammer

## E.4 Konstanten

$\epsilon_0$	Elektrische Feldkonstante	$8,854188 \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante	$1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$m_u$	Atomare Masseneinheit	$1,660539 \times 10^{-27} \text{ kg}$
$N_A$	AVOGADROSche Konstante	$6,0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$\pi$	LUDOLFSche Zahl	$3,141592 \dots$
$q_0$	Elementarladung	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergoldete Kupferstatue . . . . .	1
3.1	Skizze zur Verdampfungsgeometrie . . . . .	10
3.2	$\cos^n \alpha$ -Verteilung . . . . .	11
3.3	Beschichtungsrate über einem Knudsenverdampfer . . . . .	12
3.4	Beschichtungsrate bei verschiedenen Substrat-Verdampfer-Abständen . . . . .	13
3.5	Teilchendichten im Prozessraum über verschiedenen Verdampferkonfigurationen . . . . .	14
3.6	Dampfdruckkurve von Aluminium . . . . .	16
3.7	Schema eines planaren Magnetron . . . . .	17
3.8	Typische DEBYE-Längen in technischen Plasmen . . . . .	19
3.9	Potential und Teilchendichten in einer Plasmarandschicht . . . . .	19
3.10	Schema einer Glimmentladung . . . . .	21
3.11	Strom-Spannungs-Kennlinie einer Gasentladung . . . . .	22
3.12	Stromdichtevervielfältigung einer Glimmentladung durch Hohlkathodeneffekt . . . . .	23
3.13	Effekte in einer Hohlkathode . . . . .	24
3.14	Thermalisierungslänge schneller Elektronen . . . . .	27
3.15	Totale Wirkungsquerschnitte für Elektronen-Stoß-Ionisation . . . . .	29
3.16	Energieverteilung nach MAXWELL für verschiedene Temperaturen . . . . .	30
3.17	Mittlerer Ionisationsquerschnitt als Funktion der Elektronentemperatur . . . . .	31
3.18	Darstellung des Anregungsquerschnittes von Arals Funktion der Elektronenenergie . . . . .	32
3.19	Mittlerer Anregungsquerschnitt als Funktion der Elektronentemperatur . . . . .	33
3.20	Übersicht der Modelle des Schichtwachstums . . . . .	36
3.21	THORNTON-Diagramm . . . . .	38
3.22	Dreidimensionales Schichtwachstum im atomaren Maßstab . . . . .	39
3.23	Strukturzonenmodell bei Teilchenbeschuss . . . . .	39
3.24	Übersicht der Permeationsmodelle . . . . .	41
4.1	Folienbedampfungsanlage FOBA2 . . . . .	46
4.2	Pumpstand der FOBA2 . . . . .	46
4.3	Folienbedampfungsanlage FOBA2 geöffnet . . . . .	47
4.4	Industrielle Hohlkathode . . . . .	49
4.5	Hohlkathode in Funktion . . . . .	49
4.6	Elektrische Schaltung des Hohlkathoden-Anoden-Kreises . . . . .	50
4.7	Laborbedampfungsanlage LB6 geöffnet . . . . .	51

4.8	Schema der Laboranlage LB6 . . . . .	52
4.9	Foliensputteranlage coFlex® . . . . .	53
5.1	Permeationsmesszelle . . . . .	57
5.2	Abgeklebte Folie für die Durchlässigkeitsmessung . . . . .	58
5.3	Schichtwiderstandsmessung mittels Vierpunktmethode . . . . .	59
5.4	Vergleich der Messgeräte für den Schichtwiderstand . . . . .	60
5.5	Prinzipskizze zur Atomkraftmikroskopie . . . . .	63
6.1	Abhängigkeit der Al-Teilchenstromdichte vom Prozessdruck an der LB6	66
6.2	Abhängigkeit der Al-Teilchenstromdichte vom Strom der Betriebsanode und von der Verdampfungsrate . . . . .	68
6.3	Abhängigkeit der Fit-Koeffizienten aus Abb. 6.2(a) von der Beschichtungsrate . . . . .	68
6.4	Verlauf der Ionensättigungsstromdichte über dem Strom der Betriebsanode . . . . .	70
6.5	Sättigungsstromdichte der Al-Ionen über dem Strom der Betriebsanode	72
6.6	Verhältnis der Ionenflüsse zu Teilchenflüssen in Abhängigkeit von $I_B$	76
6.7	AFM-Aufnahmen von Al-Schichten . . . . .	79
6.8	REM-Aufnahmen von Al-Schichten . . . . .	80
6.9	Schichtwiderstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	81
6.10	Spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	82
6.11	Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	84
6.12	Optische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	86
6.13	Absorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	88
6.14	Darstellung der Wasserdampfdurchlässigkeit bedampfter Proben . . . . .	89
6.15	Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit . . . . .	90
6.16	Darstellung der Sauerstoffdurchlässigkeit bedampfter Proben . . . . .	91
6.17	Skizze zur Simulation der Durchlässigkeit in Abh. von $d_S$ . . . . .	94
6.18	Vergleich simulierter und gemessener Durchlässigkeiten . . . . .	96
6.19	Darstellung des Schichtwiderstandes gesputterter Proben . . . . .	100
6.20	Darstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit gesputterter Proben . . . . .	100
6.21	Darstellung der Permeationseigenschaften gesputterter Proben . . . . .	101
B.1	Optische Eigenschaften der Substratfolie . . . . .	112
B.2	Topographie der Substratfolie . . . . .	113
C.1	Phasen der Bildverarbeitung zur Korngrößenbestimmung . . . . .	117
D.1	Skizze zur Geometrie des Permeationsmodells . . . . .	119

# Tabellenverzeichnis

1.1	Ausgewählte Anwendungsgebiete beschichteter Materialien . . . . .	2
1.2	Übersicht mittels plasmaunterstützter Bedampfung hergestellter Schichten . . . . .	4
3.1	Übersicht der Vakuumbereiche . . . . .	7
4.1	Übersicht der verwendeten Anlagen und der darin durchgeführten Experimente . . . . .	45
5.1	Zuordnung der angewendeten Untersuchungsmethoden . . . . .	56
5.2	Klimatische Bedingungen für eine Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit aus [68] . . . . .	56
5.3	Kenndaten der zur Messung der Durchlässigkeit verwendeten Messgeräte . . . . .	56
5.4	Messbereich und Messgenauigkeit des Vierspitzenmessplatzes . . . .	58
5.5	Technische Daten des Spektrometers Lambda 900 [86] . . . . .	62
6.1	Übersicht der Koeffizienten $A_0$ und $A_1$ der in Abbildung 6.2a eingetragenen linearen Fitfunktionen . . . . .	67
6.2	Parameter der angefitteten Dosis–Wirkung–Beziehung für $j_{\text{Al}^+}^{\text{sat}} = f(I_B)$	74
6.3	Überblick über die Beschichtungsparameter . . . . .	78
6.4	Aus den AFM-Aufnahmen ermittelte Kennwerte . . . . .	79
6.5	Werte der Fitparameter des simulierten Verlaufes der Durchlässigkeiten in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	97
C.1	Auszug aus der Ergebnisdatei des Wasserscheiden-Algorithmus . . .	116



# Literaturverzeichnis

- [1] MATTOX, D. M.: *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. Noyes Publications/William Andrew Publishing Norwich, New York, 2003
- [2] PETROV, I. ; BARNA, P. B. ; HULTMAN, L. ; GREENE, J. E.: Microstructural evolution during film growth. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 21 (2003), September, Nr. 5, S. S117–S128
- [3] TERRASI, A. ; RAVESI, S. ; MARCELLINO, C. ; SPINELLA, C. ; PANNITTERI, S.: Ion beam assisted deposition of Al films on Si. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 13 (1995), November, Nr. 6, S. 2827–2831
- [4] VECHTEN, D. V. ; HUBLER, G. K. ; DONOVAN, E. P. ; CORRELL, F. D.: Fundamentals of ion-beam-assisted deposition. I. Model of process and reproducibility of film composition. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 8 (1990), March, Nr. 2, S. 821–830
- [5] WAS, G. S. ; JI, H. ; MA, Z.: Texture control in thin films using ion bombardment. In: *Texture and Microstructures* 34 (2000), S. 105–118
- [6] PONGRATZ, S. ; ZÖLLER, A.: Plasma ion-assisted deposition: A promising technique for optical coatings. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 10 (1992), July, Nr. 4, S. 1897–1904
- [7] LUNK, Achim: *Der Hohlkatodenbogen als Plasmaquelle in der Beschichtungs-technik*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Diss., 1985
- [8] LUNK, A. ; BASNER, R.: Langmuir probe plasma diagnostics during TiN<sub>x</sub> deposition. In: *Materials Science and Engineering A* 139 (1991), July, S. 41–44
- [9] ZYWITZKI, O. ; SAHM, H. ; KRUG, M. ; MORGNER, H. ; NEUMANN, M.: Comparison of structure and properties of SiO<sub>x</sub> coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering (PMS) and by hollow cathode activated EB evaporation (HAD). In: *Surface and Coatings Technology* 133–134 (2000), S. 555–560
- [10] SCHEFFEL, B. M.: *Untersuchungen zum diffusen katodischen Vakuumbogen bei der plasmaaktivierten Hochratebedampfung*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2000

- [11] MORGNER, H. H.: *Untersuchungen zur Hochrate-Bedampfung von Kunststoff-folien mit Aluminiumoxid*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 1999
- [12] SCHILLER, S. ; KIRCHHOFF, V. ; SCHILLER, N. ; MORGNER, H.: PVD coating of plastic webs and sheets with high rates on large areas. In: *Surface and Coatings Technology* 125 (2000), S. 354–360
- [13] LANGOWSKI, H.-C.: Flexible Barrier Materials for Technical Applications. In: *46th Annual Technical Conference Proceedings* Society of Vacuum Coaters, 2003 (Annual Technical Conference Proceedings)
- [14] WUTZ, Max ; ADAM, Hermann ; WALCHER, Wilhelm ; WALCHER, W. (Hrsg.) ; ADAM, H. (Hrsg.): *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. 5. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1992
- [15] BUNSHAH, R. F. (Hrsg.): *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Second Edition. Noyes Publications, 1994
- [16] OHRING, Milton: *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992
- [17] KIENEL, G. (Hrsg.) ; RÖLL, K. (Hrsg.): *Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen*. VDI Verlag, 1995
- [18] LIST, Matthias: *Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Naturwissenschaften, Diss., 2001
- [19] GÜNTHER, S.: *Plasmadiagnostik mittels Gegenfeldanalysator am RF-Plasma eines inversen Sputterätzers*, Hochschule Mittweida (FH) - University of applied sciences, Diplomarbeit, 2001
- [20] CHAPMAN, B. N.: *Glow Discharge Processes*. John Wiley & Sons, 1980
- [21] PIEL, Alexander: *Einführung in die Plasmaphysik*. Fassung vom 31. März 1999. Institut für Experimentalphysik Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1999
- [22] FRANZ, Gerhard: *Kalte Plasmen: Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen*. Springer Verlag, 1990
- [23] FRANCIS, G.: Gasentladungen II. In: FLÜGGE, S. (Hrsg.): *Handbuch der Physik* Bd. XXII. Springer Verlag, 1956, Kapitel The Glow Discharge at Low Pressure, S. 53ff
- [24] PASCHEN, F.: In: *Annalen der Physik* 50 (1916), S. 916ff
- [25] GUENTHERSCHULZE, A.: In: *Zeitschrift für Physik* 19 (1923), S. 313



- [26] LITTLE, P. F. ; VON ENGEL, A.: The hollow-cathode effect and the theory of glow discharges. In: *Proceedings of the Royal Society of London / A* 224 (1954), Nr. 6, S. 209–227
- [27] DELCROIX, J.-L. ; TRINDADE, A. R.: Hollow cathode arcs. In: *Advances in Electronics and Electron Physics* 35 (1974), S. 87–189
- [28] STOCKHAUSEN, G. ; KOCK, M.: Proof and analysis of the pendulum motion of beam electrons in a hollow cathode discharge. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001), June, Nr. 11, S. 1683–1689
- [29] MORGNER, H. ; NEUMANN, M. ; STRAACH, S. ; KRUG, M.: The hollow cathode: a high-performance tool for plasma-activated deposition. In: *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), S. 513–519
- [30] ZYWITZKI, O. ; GOEDICKE, K. ; MORGNER, H.: Structure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers deposited by plasma activated electron beam evaporation. In: *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002), S. 14–20
- [31] ISFORT, D. ; BUCK, V.: Development of a UHV compatible hollow cathode arc source for the deposition of hard nitride coatings. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000), S. 25–31
- [32] DOKUKIN, M. Y. ; ANIKEEV, V. N. ; KHVESYUK, V. I.: Magnetic Controlled Hollow Cathode Arc Discharge and its Applications. In: *Proceedings of 1998 ICPP & 25th EPS Conf. Contr. Fusion and Plasma Physics, Praha* Bd. 22C, 1998, S. 2730–2732
- [33] KERSTEN, H. ; STEFFEN, H. ; VENDER, D. ; WAGNER, H. E.: On the ion energy transfer to the substrate during titanium deposition in a hollow cathode arc discharge. In: *Vacuum* 46 (1995), Nr. 3, S. 305–308
- [34] TONEGAWA, A. ; TAKAYAMA, K.: Characteristics of a  $\text{LaB}_6$  hollow cathode in the glow-arc transition. In: *Physical Review A* 42 (1990), October, Nr. 8, S. 4898–4907
- [35] KENNEDY, R. V.: Theory of the arc hollow cathode. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001), March, Nr. 5, S. 787–793
- [36] FERREIRA, C. M. ; DELCROIX, J. L.: Theory of the hollow cathode arc. In: *Journal of Applied Physics* 49 (1978), April, Nr. 4, S. 2380–2395
- [37] KRISHNAN, M. ; JAHN, R. G. ; VON JASKOWSKY, W. F. ; CLARKS, K. E.: Physical Processes in Hollow Cathodes. In: *AIAA Journal* 15 (1977), September, Nr. 9, S. 1217–1223
- [38] VOGELS, J. M. M. J. ; KONINGS, L. U. E. ; SCHRAM, D. C.: Source properties of a hollow cathode arc plasma. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 41A (1986), Nr. 4, S. 585–600

- [39] ROHRBACH, G. ; LUNK, A.: Characterization of plasma conditions in a hollow cathode arc evaporation device. In: *Surface and Coatings Technology* 123 (2000), S. 231–238
- [40] ROHRBACH, Guido: *Untersuchungen der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Elektronen im Plasma des Hohlkathodenbogens*, Universität Stuttgart - Fakultät Elektrotechnik, Diss., 1997
- [41] SCHIELKE, Wolfgang: *Beitrag zur experimentellen und theoretischen Beschreibung der äußeren positiven Säule einer stromstarken, unmagnetisierten Argon-Niederdruck-Hohlkatodenbogenentladung*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Diss., 1984
- [42] KLAGGE, S. ; LUNK, A.: Probe diagnostics of anisotropic plasma in a hollow cathode arc. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), July, Nr. 1, S. 99–105
- [43] ANDERS, A.: *A Formulary for Plasma Physics*. Akademie-Verlag Berlin, 1990
- [44] KOHSIEK, W.: Measurements of the Electron Temperature and Density of a Helium Plasma produced by a Hollow Cathode Arc Discharge. In: *Plasma Physics* 17 (1975), S. 1083–1089
- [45] CHEN, Francis F. *Lecture Notes on Langmuir Probe Diagnostics*. Mini-Course on Plasma Diagnostics, 30th International Conference on Plasma Science, IEEE-ICOPS meeting. June 2003
- [46] GERRY, E.T. ; ROSE, D. J.: Plasma Diagnostics by Thomson Scattering of a Laser Beam. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), Nr. 7, S. 2715–2724
- [47] REJOUB, R. ; LINDSAY, B. G. ; STEBBINGS, R. F.: Determination of the absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of the rare gases. In: *Physical Review A* 65 (2002), S. 042713–1..8
- [48] FREUND, Robert S. ; WETZEL, Robert C. ; SHUL, Randy J. ; HAYES, Todd R.: Cross-section measurements for electron-impact ionization of atoms. In: *Physical Review A* 41 (1990), April, Nr. 7, S. 3575–3595
- [49] RAIZER, Yuri P. ; ALLEN, John E. (Hrsg.): *Gas Discharge Physics*. 2. Springer Verlag, 1997
- [50] RISEBERG, L. A. ; PARKS, W. F. ; SCHEARER, L. D.: Penning Ionization of Zn and Cd by Noble-Gas Metastable Atoms. In: *Physical Review A* 8 (1973), October, Nr. 4, S. 1962–1968
- [51] BOGAERTS, A. ; GIJBELS, Renaat: Three-dimensional modeling of a direct current glow discharge in argon: is it better than one-dimensional modeling? In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997), October, Nr. 4-5, S. 331–337

- [52] BOGAERTS, Annemie. *priv. Kommunikation*. Oktober 2005
- [53] HAYASHI, M.: Bibliography of Electron and Photon Cross Sections with Atoms and Molecules Published in the 20th Century - Argon - / National Institute for Fusion Science NIFS - Japan. 2003. – Forschungsbericht
- [54] BAGUER, N. ; BOGAERTS, A. ; DONKO, Z. ; GIJBELS, R. ; SADEGHI, N.: Study of the Ar metastable atom population in a hollow cathode discharge by means of a hybrid model and spectrometric measurements. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), June, S. 123305–1–123305–12
- [55] BOGAERTS, A. ; GIJBELS, R.: Modeling of metastable argon atoms in a direct-current glow discharge. In: *Physical Review A* 52 (1995), November, Nr. 5, S. 3743–3751
- [56] NIST. *NIST Atomic Spectra Database Version 3.0*. Online Datenbank. Oktober 2005
- [57] WAGATSUMA, Kazuaki: Classification of emission lines of the Group IIIB elements, aluminium, gallium and indium, excited by Grimm glow discharge plasmas using several different plasma gases. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996), S. 957–966
- [58] MOVCHAN, B.A. ; DEMCHISHIN, A.V.: Investigations of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> vacuum condensates. In: *Fizika Metalov i Metalovedeniye* 28 (1969), Nr. 4, S. 653–660
- [59] THORNTON, J. A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *Journal of Vacuum Science Technology* 11 (1974), July/Aug., Nr. 4, S. 666–670
- [60] CHARTON, J. C.: *Schichtwachstum, optische und elektrische Eigenschaften von Silber auf PET-Folie*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Naturwissenschaften, Diss., 2002
- [61] UTZ, H.: *Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststofffolien*, Technische Universität München, Diss., 1995
- [62] EICHLER, Hans-Joachim ; FREYBERGER, Matthias ; FUCHS, Harald ; HAUG, Florian ; KAASE, Heinrich ; KROSS, Jürgen ; LANG, Heinwig ; LICHTER, Hannes ; NIEDRIG, Heinz ; PFAU, Tilman ; RAUCH, Helmut ; SCHLEICH, Wolfgang P. ; SCHMAHL, Günter ; SEDLMAYER, Erwin ; SERICK, Felix ; VOGEL, Karl ; WEBER, Horst ; WEBER, Kurt ; NIEDRIG, Heinz (Hrsg.): *Bergmann / Schaefer. Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 3: *Optik: Wellen- und Teilchenoptik*. 10. Berlin / New York : de Gruyter, 2004
- [63] MESSIER, R. ; GIRI, A. P. ; ROY, R. A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 2 (1984), April, Nr. 2, S. 500–503

- [64] YANG, Yougen: *The Monte Carlo Simulation of Physical Vapor Deposition*, University of Virginia, Diss., 2000
- [65] MA, Z. ; WAS, G.S.: Aluminum metallization for flat-panel displays using ion-beam-assisted physical vapor deposition. In: *Journal of Materials Research* 14 (1999), October, Nr. 10, S. 4051–4061
- [66] NAKAMURA, Y. ; WATANABE, Y. ; HIRAYAMA, S. ; NAOTA, Y.: Effect of ion beam energy on the synthesis of oriented aluminium nitride thin films. In: *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995), S. 337–340
- [67] XIE, J. ; MO, Q. ; FENG, J.: Low temperature growth of reactiv partially ionized beam deposited AlN films. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 124 (1997), S. 519–522
- [68] *NORM DIN 53122 Teil 2: Prüfung von Kunststoff-Folien, Elastomerfolien, Papier, Pappe und anderen Flächengebilden; Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit; Elektrolyse-Verfahren.* Juli 1982
- [69] *NORM DIN 53380-3: Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit - Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen.* Juli 1998
- [70] MOOSHEIMER, U. ; LANGOWSKI, H.-C.: Permeation of Oxygen and Moisture Through Vacuum Web Coated Films. In: *42nd Annual Technical Conference Proceedings* Society of Vacuum Coaters, 1999, S. 408–414
- [71] DECKER, W. ; HENRY, B.: Basic Principals of Thin Film Barrier Coatings. In: *45th Annual Technical Conference Proceedings* Society of Vacuum Coaters, 2002 (Annual Technical Conference Proceedings)
- [72] COMER, A. M.: The Impact of Visual Anomalies on the Barrier Properties of Metallized Biaxially Oriented Polypropylene Film. In: *38th Annual Technical Conference Proceedings* Society of Vacuum Coaters, 1995 (Annual Technical Conference Proceedings), S. 59–63
- [73] PRINS, W. ; HERMANS, J. J.: Theory of Permeation through Metal Coated Polymer Films. In: *The journal of physical chemistry* 63 (1959), May, Nr. 5, S. 716–719
- [74] BEU, T. A. ; MERCEA, P.-V.: Gas Transport through Metallized Polymer Membranes. In: *Materials Chemistry and Physics* 26 (1990), S. 309–322
- [75] HANIKA, M. ; LANGOWSKI, H.-C. ; PEUKERT, W.: Simulation and Verification of Defect Dominated Permeation Mechanisms in Multiple Structures of Inorganic and Polymeric Barrier Layers. In: *46th Annual Technical Conference Proceedings* Society of Vacuum Coaters, 2003 (Annual Technical Conference Proceedings)

- [76] JAMECSNY, S.: *Hochaufgelöste Ionenstreuung: Untersuchungen zur Auflösungsgrenze, zur Ladungszustandsverteilung und Analyse der anisotropen Oxidation von Aluminium-Einkristall-Oberflächen*, Universität Stuttgart, Diss., 1998
- [77] TROPSHA, Y. G. ; HARVEY, N. G.: Activated Rate Theory Treatment of Oxygen and Water Transport through Silicon Oxide/ Poly(ethylene terephthalate) Composite Barrier Structures. In: *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 13, S. 2259–2266
- [78] WAGNER, W. ; EWERS, J. ; PENTERMANN, W.: New Vapor-Pressure Measurement and a New Rational Vapor-Pressure Equation for Oxygen. In: *J. Chem. Thermodyn.* 8 (1976), November, Nr. 11, S. 1049–1060
- [79] PENTERMANN, W. ; WAGNER, W.: New pressure-density-temperature measurements and new rational equations for the saturated liquid and vapour densities of oxygen. In: *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978), December, Nr. 12, S. 1161–1172
- [80] WAGNER, W. ; PRUSS, A.: International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. Revised According to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987). In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993), Nr. 3, S. 783–787
- [81] HENRY, B. M. ; ERLAT, A. G. ; GROVENOR, C. R. M. ; DENG, C.-S. ; BRIGGS, G. A. D. ; MIYAMOTO, T. ; NOGUCHI, N. ; NIJIMA, T. ; TSUKAHARA, Y.: The Permeation of Water Vapor Through Gas Barrier Films. In: *44th Annual Technical Conference Proceedings* Society of Vacuum Coaters, 2001 (Annual Technical Conference Proceedings), S. 469–475
- [82] RANK, Rolf: *Optimierung von Hochfrequenzplasmen zur effektiven Vorbehandlung von Kunststoff-Folie in Bandbedampfungsanlagen*, Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Diss., 2003
- [83] MOTT-SMITH, H. M. ; LANGMUIR, Irving: The Theory of Collectors in Gaseous Discharges. In: *Physical Review* 28 (1926), October, Nr. 4, S. 727–763
- [84] NAGY Messsysteme GmbH: *Schichtwiderstand-Messgerät Typ Stratometer plus - Bedienungsanleitung*. September 1998
- [85] EMMERICH, Tim. *priv. Kommunikation*. Juni 2006
- [86] Perkin-Elmer Corp.: *Lambda 900 - UV/VIS/NIR Spectrometer, Installation, Maintenance, System Description*. 3.0. March 1996
- [87] MESSERSCHMIDT, Christian H.: *Meso- und Nanostrukturierung von Oberflächen mit supramolekularen Aggregaten und deren Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop*, FU Berlin, Diss., 1999

- [88] GNEHR, Wolf-Michael: *Untersuchungen zum reaktiven Pulsmagnetronspattern von ITO von metallischen Targets*, TU Ilmenau: Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Diss., Juni 2006
- [89] WARZAS, Sandra: *Datenblatt Hostaphan RHB*. 05/04. Rheingaustraße 190-196, D-65203 Wiesbaden: Mitsubishi Polyester Film, 05 2004
- [90] FRIDRICH, J. ; KOUHOUT, J.: The influence of thickness and condensation rate on the resistivity of evaporated aluminium films. In: *Thin Solid Films* 7 (1971), S. R49–R51
- [91] BARWINSKI, Bogdan: Electrical properties of discontinuous metal films on sapphire substrate near the percolation threshold. In: *International Journal of Electronics* 69 (1990), July, Nr. 1, S. 133–138
- [92] MOOSHEIMER, Ulrich: *Plasmavorbehandlung und Beschichtung von Kunststofffolien*, Universität Regensburg, Fakultät Physik, Diss., 1997
- [93] HERTLEIN, J.: *Untersuchungen über Veränderungen der Barriereigenschaften metallisierter Kunststofffolien beim maschinellen Verarbeiten*, Technische Universität München, Diss., 1997
- [94] BUXBAUM, L. H.: The Degradation of Poly(ethylene terephthalate). In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 7 (1968), Nr. 3, S. 182–190
- [95] KOENIG, Jack L.: New data processing techniques in FT-IR spectroscopy. In: *Pure and Applied Chemistry* 54 (1982), Nr. 2, S. 439–446
- [96] JAWHARI, T. ; MERINO, J. C. ; PASTOR, J. M.: Damage of polymers studied by micro-Fourier Transform Raman spectroscopy. In: *Polymer Bulletin* 34 (1995), Nr. 1, S. 71–77
- [97] RODRIGUEZ-CABELLO, J. C. ; MERINO, J. C. ; FERNANDEZ, M. R. ; PASTOR, J. M.: Rheo-Optical Fourier Transform Raman Study of the Conformational Changes in Uniaxially Stretched Amorphous Bulk Poly(ethylene terephthalate). In: *Journal of Raman Spectroscopy* 27 (1996), Nr. 1, S. 23–29
- [98] RANK, Rolf: Enhanced Layer Properties of Aluminum on Polypropylene Due to Pretreatment. In: *Proceedings of AIMCAL Fall Technical Conference 16th International Vacuum Web Coating Conference* AIMCAL, 2002 (AIMCAL Fall Technical Conference Proceedings)
- [99] MILDE, Falk: *Untersuchungen zur Plasma- und Ionenstrahlbehandlung von Polymersubstraten*, Universität Magdeburg, Diss., 1996
- [100] HERRMANN, Hans. *Simulationsmethoden in der Physik I+II*. 2006

- [101] TROFIMOV, V. I.: Possibility of Application of the Percolation Flow Theory to Thin Film Conductivity. In: *Sov. Phys. Solid State* 21 (1979), August, Nr. 8, S. 1415–1416
- [102] JAMIESON, E. H. H. ; WINDLE, A. H.: Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film. In: *Journal of Materials Science* 18 (1983), January, Nr. 1, S. 64–80
- [103] CHOI, H. M. ; CHOI, S. K.: Influence of residual stress and film thickness on crystallographic orientation in Al thin films deposited by bias sputtering. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 16 (1998), Nov/Dec, Nr. 6, S. 3348–3351
- [104] BURNETT, Andrew F. ; CECHE, Jay M.: Relationship of crystallographic orientation and impurities to stress, resistivity, and morphology for sputtered copper films. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 11 (1993), Nr. 6, S. 2970–2974

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Zeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik entstanden. Vielen Menschen innerhalb und außerhalb des Institutes schulde ich Dank für die Hilfe, das Verständnis oder einfach manch guten Ratschlag, ohne den diese Arbeit nicht so entstanden wäre. Einige werden ungenannt bleiben, andere möchte ich hier explizit erwähnen. Beginnen möchte ich mit Frau apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Gabriele Nutsch, die die Arbeit anfänglich betreute und mir unter anderem im Rahmen eines Seminars der DGZfP die Möglichkeit bot, mein Arbeitsgebiet einem größeren Publikum vorzustellen. Leider verstarb Frau Prof. Nutsch vor Fertigstellung dieser Arbeit. Ihre entgegenkommende freundliche Art werde ich in Erinnerung behalten. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Hoffmann möchte ich für die nachfolgende Übernahme der Betreuung der Arbeit danken. Auch wenn der Zeitraum von der Übernahme bis zur Fertigstellung der Arbeit kurz war, sind seine Hinweise aus meiner Sicht auf einen fruchtbaren Boden gefallen. Hinsichtlich der vielen Hinweise zur Gestaltung der Arbeit und manch fruchtvoller fachlicher Diskussion bedanke ich mich bei Herrn Prof. Ernst Hegenbarth. Weiterführend gilt mein Dank meinem Abteilungsleiter Dr. Nicolas Schiller, der neben der fachlichen Begleitung auch den nötigen Druck zur Fertigstellung der Arbeit besorgte. Bei den vielen Beschichtungsversuchen wurde ich durch Herrn Uwe Meyer unterstützt, wofür ihm ein besonderer Dank gebührt. Gerhardt Zeißig und Stephan Kuhlisch sei gedankt für die Aufnahme der Ionenstromkennlinien. Die umfangreichen Permeationsmessungen wurden dankenswerter Weise von Katharina Herden mit großer Sorgfalt durchgeführt. Bei Dr. Matthias Fahland möchte ich mich für die stete Diskussionsbereitschaft und die Hinweise zum Thema Sputtern bedanken. Frau Prof. Dr. Annemie Bogaerts danke ich für die unkomplizierte und freundliche Kommunikation betreffs Penning-Ionisationen. Ein besonderer Dank gilt Dr. Rolf Rank für den fortwährenden Dialog im dienstlichen wie privaten Umfeld.

Besonders danken möchte ich abschließend meiner Familie und besonders Anja für die Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Ohne ihr Verständnis und ihre Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.



# Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Gerhardt Zeißig und Stephan Kuhlisch: Aufnahme der Ionenstromkennlinien
2. Katharina Herden: Durchführung der Permeationsmessungen
3. Dr. Olaf Zywitzki: Erstellung der REM-Aufnahmen
4. Dr. Thomas Modes: Erstellung der AFM-Aufnahmen

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Dresden, 18. Januar 2007

Steffen Günther



# **Thesen zur Dissertation: Der Prozess der plasmaunterstützten Aluminiumbedampfung und die Eigenschaften dadurch hergestellter Schichten**

1. Die Ausbreitungscharakteristik der verdampften Aluminiumteilchen ändert sich durch eine Plasmaunterstützung von einer mit einer Vorzugsrichtung behafteten  $\cos^n$ -Verteilung hin zu einer allseitigen Verteilung ohne Vorzugsrichtung. Dies beeinflusst unter anderem die Beschichtungsrate.
2. Der relative Ionenfluss der auf dem Substrat auftreffenden Al-Teilchen begrenzt sich durch elastische Stöße zwischen den Ionen selbst. Ein ansteigender Ionisationsgrad des Aluminiums im Volumenplasma resultiert nicht zwangsläufig in einem Anstieg des Ionisationsgrades der auf dem Substrat auftreffenden Al-Teilchen.
3. Ar-Ionen und Al-Ionen werden an geometrisch voneinander getrennten Orten innerhalb des Prozessraumes erzeugt. Auf Grund dessen unterscheiden sich auch die entsprechenden Ionisationsmechanismen.
4. Die Ionisation von Argon findet vorrangig durch Elektronenstoß unter Einbeziehung höherenergetischer Elektronen nahe der Kathode statt.
5. Die Ionisation des Aluminiumdampfes geschieht vorrangig durch die im Volumenplasma vorkommenden niederenergetischen Elektronen und durch PENNING-Ionisationen.
6. Bei der plasmaunterstützten Bedampfung verringern sich die Korngrößen innerhalb der aufgetragenen Schichten. Dies führt zu einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit und einer reduzierten Defektdichte.
7. Plasmaunterstützt aufgedampfte Schichten zeigen schon bei geringeren Schichtdicken geschlossene Schichten. Auch die Perkolationschwelle verschiebt sich zu geringeren Schichtdicken.
8. Die Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf durch Al-Schichten hindurch wird durch die Bedeckung des Substrates mit der Schicht bestimmt. Freie

Substratflächen werden dabei durch nicht geschlossene Schichten bzw. durch Defekte in der Schicht bewirkt.

9. Die Permeationswege von Sauerstoff und Wasserdampf durch die Al-Schichten unterscheiden sich hinsichtlich ihrer strukturellen Größe. Sauerstoff permeiert nur an größeren Defekten. Die Wasserdampfpermeation findet darüber hinaus auch an kleineren Defekten statt.
10. Die Plasmaunterstützung verringert effektiv die Dichte größerer Defekte, hat jedoch kaum einen Einfluss auf die Dichte kleinerer Defekte.

Dresden, 18. Januar 2007

Steffen Günther



